

2/19/1

012193420 **Image available**

WPI Acc No: 1998-610333/199851

XRAM Acc No: C98-183018

Radically polymerisable composition - comprising a mixture
of (meth)acrylate difunctional monomers and alkenic difunctional monomers

Patent Assignee: CORNING INC (CORG); CORNING SA (CORG)

Inventor: HENRY D; HENRI D

Number of Countries: 077 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9850443	A1	19981112	WO 98US9072	A	19980501	199851 B
FR 2762845	A1	19981106	FR 975458	A	19970502	199851
AU 9872832	A	19981127	AU 9872832	A	19980501	199915
EP 977788	A1	20000209	EP 98920209	A	19980501	200012
			WO 98US9072	A	19980501	
CN 1254351	A	20000524	CN 98804750	A	19980501	200043
BR 9809586	A	20001017	BR 989586	A	19980501	200056
			WO 98US9072	A	19980501	

Priority Applications (No Type Date): US 9750814 A 19970626; FR 975458 A 19970502

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9850443 A1 E 45 C08F-226/02

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

FR 2762845 A1 C08F-226/02

AU 9872832 A C08F-226/02 Based on patent WO 9850443

EP 977788 A1 E C08F-226/02 Based on patent WO 9850443

Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IE IT NL

CN 1254351 A C08F-226/02

BR 9809586 A C08F-226/02 Based on patent WO 9850443

Abstract (Basic): WO 9850443 A

Radically polymerisable compsn. comprising a mixt. of (a) 40-99 pts.wt. difunctional monomer (s) of type (a) from monomers of formula (A); and (b) 1-60 pts.wt. difunctional monomer (s) of type (b) from long chain alkenic difunctional oligomers of formula (B).

Also claimed are: (1) a resin; and (2) ophthalmic article. In (A), R₁, R'₁, R and R' = H or methyl; m and n = integers 0-4; X and X' = halogen; p and q = integers 0-4. In (A') R₁ and R'₁ = H or methyl; R = linear or branched 2-8C alkyl, 3-6C cycloalkyl, ether radical of formula (R'-O-R''); R' and R'' = linear or branched 2-4C alkyl. In (B), R₁, R'₁, R₂ and R'₂, = H or linear or branched 1-4C alkyl; R₃, R₄, R'₃ and R'₄ = H and 2-6C alkenyl and are different; Z and Z' = (thio)carbamate or urea and are different; R' = linear or branched 2-4C alkyl; R = identical or different when n at least 2, is a linear or branched 2-4C alkyl; Y = when n at least 2, is O or S; n = integer such that the total number of C atoms contained in the long chain situated between Z and Z' is at least 18; In (B'), n = integer such that the total number of C atoms contained in the long chain of (R-Y)_n is 22 or greater; In (B''), Z' = (thio)carbamate; n = integer such that the

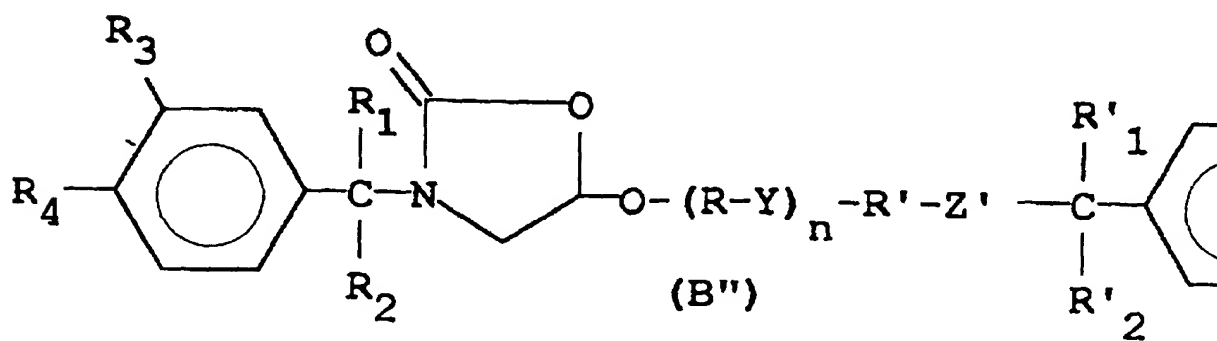
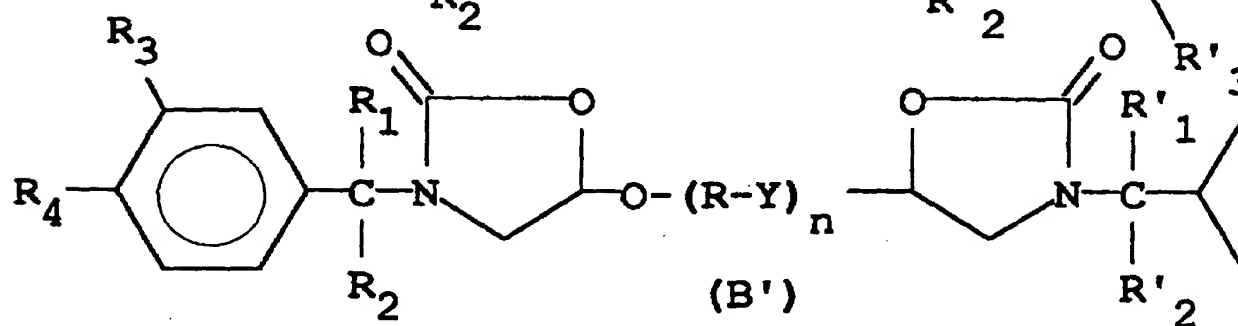
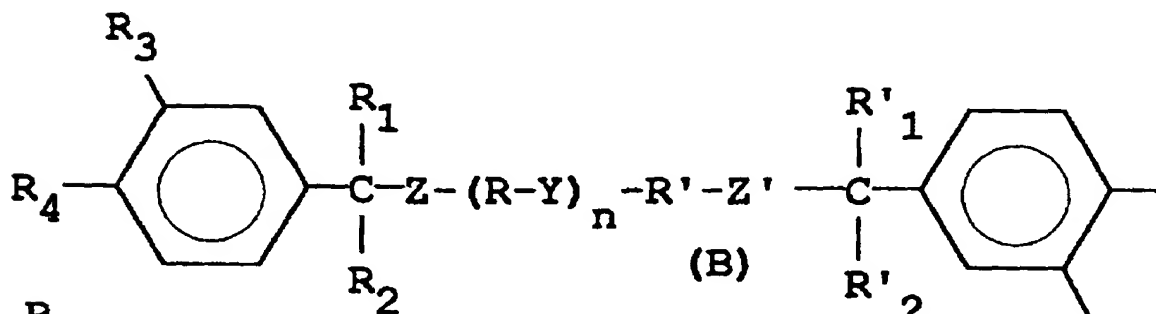
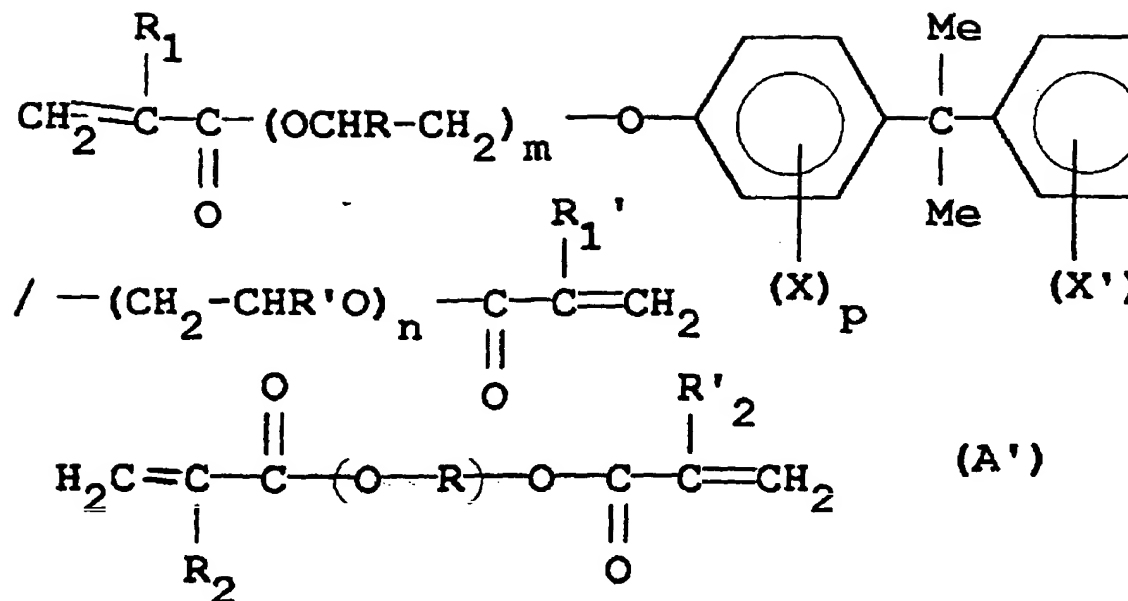
21

total number of C atoms contained in the long chain of (R-Y)_n-R' is 22 or greater

USE - Manufacture of opthalmic articles.

ADVANTAGE - Good optical properties and good photochromic properties without any notable alteration of the mechanical properties of the lens.

Dwg.0/0



Title Terms: RADICAL; POLYMERISE; COMPOSITION; COMPRISE; MIXTURE; METHO;
ACRYLATE; DIFUNCTIONAL; MONOMER; ALKENIC; DIFUNCTIONAL; MONOMER

Derwent Class: A12; A13; A25; A26; A89; E13; E23; G06

International Patent Class (Main): C08F-226/02

International Patent Class (Additional): C03C-004/06; C08F-226/06;

C08F-236/22; G02B-001/00; C08F-220-20; C08F-226/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A04-B09; A04-D; A12-V02A; E06-A03; E26-B;

G06-D; G06-F03B

Chemical Fragment Codes (M4):

01 D012 D016 D021 D023 D220 G013 G019 G100 H1 H103 H141 H5 H543 H8 M1
M113 M119 M150 M210 M211 M240 M272 M273 M281 M282 M283 M320 M412
M511 M520 M532 M540 M782 M903 M904 W003 W030 W335 W533 W535 W539
W541 9851-GCH01-K 9851-GCH01-M 03573

02 D012 D016 D021 D220 F014 F653 G010 G013 G100 H1 H141 H2 H201 H5 H541
H8 M1 M113 M119 M150 M210 M211 M272 M281 M320 M412 M511 M521 M532
M540 M782 M903 M904 W003 W030 W335 W533 W535 W539 W541 9851-GCH02-K
9851-GCH02-M 03573 03577

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41
F89 D11 D92; G0851 G0840 G0817 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D54
D58 D76 D90; G0884-R G0873 G0817 D01 D12 D10 D19 D18 D27 D31 D51
D54 D57 D58 D63 D76 D93 F41 F90; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12
D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 D19 D18 D76 D88 D89 D90 D91 D92
D93 D94 D95 F34 H0204; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 D19 D18 D76 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93
D94 D95 F34 H0204; G0840-R G0817 D01 D02 D18 D51 D54 D12 D10 D19
D31 D76 D58 D90 D92; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D19 D31
D76 D58 D88 D89; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51
D53 D58 D76 D88; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D26
D19 D18 D32 D76 D58 D69 D94 D95 F34 F90 F41 7A-R C1 7A Br; G0873-R
G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D26 D13-R D58 D88 D89 D90 D91 D92
D93 F34 F90 F41; G0817-R D01 D51 D54 D11 D10 D12 D19 D18 D32 D76
D57 D94 D95 F00 F34 F67 F77 F78 D27 D58 H0204; G0817-R D01 D51 D54
D11 D10 D12 D19 D18 D23 D22 D34 D76 D75 D41 D42 D57 D95 F00 F34 F77
D27 D58 H0204; G0817-R D01 D51 D54 D11 D10 D12 D19 D18 D23 D22 D33
D75 D76 D41 D42 D57 D95 F00 F34 F67 F77 D27 D58 H0204; H0282; H0033
H0011; L9999 L2528 L2506; P1741 ; P0088

002 018; ND04; ND01; Q9999 Q8264-R; Q9999 Q8286-R Q8264; B9999 B4240-R;
B9999 B4353 B4240

003 018; C999 C088-R C000; C999 C293

004 018; C999 C077 C000; C999 C293

<02>

001 018; D11 D10 D50 D82 D83 D84; P0975-R P0964 F34 D01 D10; P0055;
H0191; M9999 M2153-R; M9999 M2200; M9999 M2835; M9999 M2813

002 018; D11 D10 D50 D82 D83 D84; P1467-R F00 D01; P0055; H0191; M9999
M2153-R; M9999 M2813; M9999 M2835

003 018; B9999 B5094 B4977 B4740

<03>

001 018; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; H0000;
H0237-R; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34; P0055; H0191;
M9999 M2153-R; M9999 M2017; M9999 M2186; M9999 M2200; M9999 M2813

002 018; B9999 B5094 B4977 B4740

Ring Index Numbers: ; 03573; 03577

Generic Compound Numbers: 9851-GCH01-K; 9851-GCH01-M; 9851-GCH02-K;

9851-GCH02-M

Derwent WPI (Dialog® File 351); (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

© 2001 The Dialog Corporation

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 762 845

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 97 05458

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 F 226/02, C 08 F 226/06, G 02 B 1/00 // C 03 C 4/
06 (C 08 F 226/02, 220:20) (C 08 F 226/06, 220:20)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.05.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.11.98 Bulletin 98/45.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CORNING SA SOCIETE ANONYME
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : HENRY DAVID.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 COMPOSITIONS POLYMERISABLES A BASE DE MONOMERES DIFONCTIONNELS DIFFERENTS, RESINE
ET ARTICLES OPHTALMIQUES LES INCORPORANT.

⑤7 La présente invention a pour objet une composition
polymérisable par voie radicalaire comprenant un mélange
d'au moins :

- un ou plusieurs monomères difonctionnels (méth)
acrylates de type (a): de formule (A) et/ ou de formule (A');
et

- un ou plusieurs monomères difonctionnels alcéniques
de type (b): de formule (B) et/ ou de formule (B') et/ ou de
formule (B'');

lesdites formules (A), (A'), (B), (B'), (B'') étant telles que
définies dans la description et les revendications annexées.

La présente invention concerne également les résines
obtenues par polymérisation de telles compositions et les
articles ophtalmiques constitués, en totalité ou en partie,
desdites résines; lesdites résines et lesdits articles pouvant
éventuellement présenter des propriétés photochromiques.

FR 2 762 845 - A1



La présente invention a pour objets:

- une composition polymérisable par voie radicalaire, à base d'au moins
5 deux types de monomères difonctionnels différents;
- une résine, obtenue par copolymérisation de ladite composition; ladite
résine présentant une structure nanobiphasée et pouvant être ou non
photochromique;
- des articles, notamment ophtalmiques, constitués en tout ou en partie de
10 ladite résine.

La réalisation d'une lentille ophtalmique plastique est un exercice difficile
dans la mesure où l'on exige que la structure de ladite lentille soit exempte de
contraintes optiques et présente bien évidemment des propriétés mécaniques
satisfaisantes. Pour atteindre ce résultat, il convient de maîtriser parfaitement les
15 réactions de copolymérisation mises en jeu lors de l'élaboration de ladite lentille. Il
faut, en tout état de cause, éviter d'atteindre trop rapidement le point de gel du
système réactionnel, car, dans l'hypothèse de "suréculations locales", il apparaît
inexorablement des cordes ou autres défauts optiques. Ce problème est un réel
problème dans la mesure où les monomères de base connus à ce jour sont
20 généralement des monomères difonctionnels symétriques ...

Par ailleurs, dans le cadre de la réalisation de lentilles ophtalmiques
photochromiques, soit par polymérisation radicalaire de compositions renfermant
au moins un colorant photochrome, soit par diffusion ultérieure de tels colorants
dans des matrices polymérisées, il convient que la structure desdites lentilles
25 présente, outre les qualités optiques rappelées ci-dessus, une aptitude prononcée à
favoriser l'expression des propriétés photochromiques desdits colorants
photochromes qui interviennent ; ceci sans altération notable de ses propriétés
mécaniques.

L'obtention d'un compromis acceptable - propriétés photochromiques/
30 propriétés mécaniques - n'est pas chose aisée. On vise à préparer une structure
nanobiphasée - pour éviter les phénomènes de diffusion de la lumière, néfastes
quant à l'obtention d'une bonne qualité optique - qui présente une phase assurant la
rigidité mécanique de ladite structure et une autre phase conférant à ladite structure
suffisamment de souplesse pour permettre au(x) colorant(s) photochrome(s)

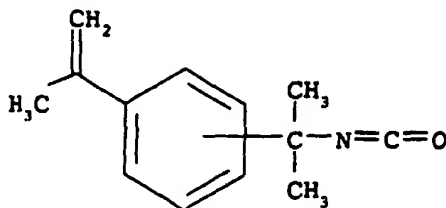
incorporé(s) en son sein d'exprimer rapidement et au mieux leurs propriétés photochromiques.

A la connaissance de la Demanderesse, selon l'art antérieur, dans le cadre d'un tel compromis, il n'a pas été préparé de compositions satisfaisantes (à la fois
 5 du point de vue expression du photochromisme et du point de vue absence de contraintes).

On a proposé, dans les demandes EP-A-0 453 149 et WO-A-95 10790, de copolymériser deux types de monomères, qui présentent toutefois, tous deux, le même type de fonctions réactives (groupes acrylates et/ou méthacrylates). Le
 10 résultat n'est pas très satisfaisant en termes de propriétés optiques et de facilité de coulée.

On a proposé, dans le brevet US-A-5,349,035, pour minimiser voire éviter les contraintes optiques, d'associer à un monomère de type diméthacrylate, au moins un autre monomère, notamment du styrène et de mettre en oeuvre la
 15 copolymérisation en présence d'une quantité efficace d'un agent de transfert de chaîne. La matrice obtenue ne convient pas pour exprimer les propriétés photochromiques de colorants photochromes.

On a décrit dans les demandes EP-A-0 345 748 et EP-A-0 351 534 des monomères difonctionnels (présentant une fonction terminale isopropényle) convenant pour la préparation de résines dures transparentes. On a également
 20 décrit dans les demandes EP-A-0 385 456 et EP-A-0 572 077 des monomères plurifonctionnels à chaîne courte et leur copolymérisation avec d'autres monomères fonctionnalisés (acrylate, méthacrylate, et/ou styrène) pour préparer des résines, transparentes, à dureté de surface élevée. Lesdites résines dures, selon ces quatre
 25 demandes de brevet européen, sont orientées vers des applications ophtalmiques non photochromiques. Lesdits monomères sont obtenus à partir de composés de formule :



connus sous la dénomination TMI®.

Il existe par ailleurs une littérature abondante sur la chimie desdits composés et notamment sur celle du 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (composé de la formule ci-dessus avec les deux substituants en méta, connu sous la
5 dénomination m-TMI®). Cette chimie est basée sur la réactivité du groupe isocyanate.

On peut citer les documents ci-après :

+ Cellular Polymers, 4, (1985), p. 117-149 par R. Saxon et al. : dans ce document, il est mentionné les deux possibilités de réaction du TMI®, soit par sa
10 fonction isocyanate, soit par sa fonction isopropényle ;

+ Journal of Coatings Technology, Vol. 58, n° 737, p. 43-47, 1986 par R.W. Dexter et al. : dans ce document, il est décrit la réaction du TMI® avec un diol et, de manière générale, la possibilité de copolymériser le monomère obtenu avec des dérivés acryliques ;

15 + Polymer Communications, 1990, Vol. 31, p. 355-357 par D. Wilson et al. : dans ce document, on propose la synthèse et la caractérisation de copolymères greffés du type polyuréthane - poly(méthylméthacrylate), obtenus en utilisant le TMI® ;

+ US-A-4,990,575 : dans ce brevet, il est décrit la préparation d'urées d'un
20 nouveau type qui sont obtenues par réaction de polyoxyalkylèneamines avec le m-TMI®.

L'enseignement de ces documents reste très général.

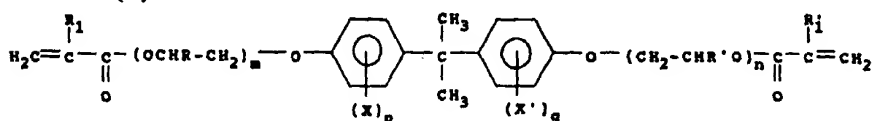
La Demanderesse propose présentement une solution originale à ce problème technique du compromis entre les propriétés optiques, voire
25 photochromiques, et les propriétés mécaniques d'un matériau plastique utilisable notamment en ophtalmologie. L'invention mise en oeuvre par la Demanderesse consiste à associer, par copolymérisation radicalaire, à au moins un monomère difonctionnel (méth)acrylique à chaîne courte au moins un monomère difonctionnel alcénique à chaîne longue. La résine résultante présente alors une structure
30 nanobiphasee lui conférant les propriétés recherchées. En effet, ledit (lesdits) monomère(s) difonctionnel(s) (méth)acrylique(s) à chaîne courte (de type (a) et de formule (A), (A') : voir plus loin) apporte(nt) la rigidité, celle-ci étant modulée par la présence dudit (desdits) monomère(s) difonctionnel(s) alcénique(s) à chaîne longue (de type (b) et de formule (B), (B'), (B'') : voir plus loin), le(s)quel(s), d'une

façon surprenante, permet(tent) aussi de conférer à ladite composition d'excellentes propriétés photochromiques. Ainsi, la différence de fonctionnalité desdits monomères de type (a) et (b) retarde avantageusement la prise en gel de la composition polymérisable résultante. Cette caractéristique permet à la résine, obtenue à partir de ladite composition, d'exhaler de bonnes propriétés optiques et notamment dans le cas où des colorants photochromes sont incorporés en son sein, d'en exprimer rapidement et au mieux les propriétés photochromiques.

La présente invention a donc pour premier objet une composition polymérisable par voie radicalaire; ladite composition comprenant un mélange d'au moins un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (a) et un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (b):

* le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (a) - (méth)acryliques - répondant à l'une ou l'autre des formules (A) et (A') ci-après :

+ formule (A) :



dans laquelle :

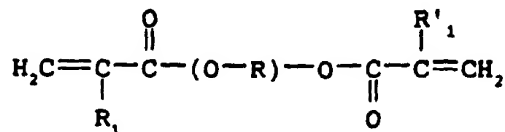
- R_1 , R'_1 , R et R' , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;

- m et n sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ; et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;

- X et X' , identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;

- p et q sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ;

+ formule (A') :



dans laquelle :

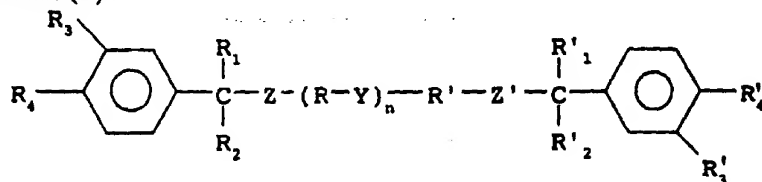
- R_1 et R'_1 , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone, un radical éther de

formule (R'-O-R'') dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, sont indépendamment un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone;

- * le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (b) - oligomère difonctionnel alcénique à chaîne longue - répondant à l'une ou l'autre des formules (B), (B') et (B'') ci-après:

+ formule (B) :

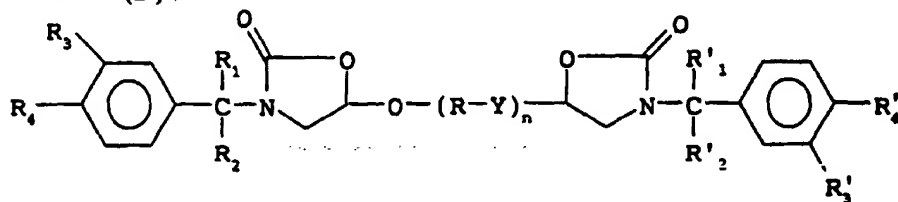


dans laquelle :

- 10 - R₁, R'₁, R₂ et R'₂, identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et correspondent, de façon particulièrement avantageuse, à un groupe méthyle ;
- R₃ et R₄, différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- 15 - R'₃ et R'₄, différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- 20 (on a avantageusement les deux extrémités de la molécule identiques; i.e: R₃ = R'₃ et R₄ = R'₄);
- Z représente une fonction carbamate (-NH-CO-O-), une fonction thiocarbamate (-NH-CO-S-) ou une fonction urée (-NH-CO-NH-) ;
- Z', indépendamment de Z et de façon avantageuse respectivement par rapport à
- 25 Z, représente une fonction carbamate (-O-CO-NH-), une fonction thiocarbamate (-S-CO-NH-) ou une fonction urée (-NH-CO-NH-) ;
- R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- R, identique ou différent quand n ≥ 2, est un radical alkyle linéaire ou ramifié
- 30 comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- Y, identique ou différent quand n ≥ 2, est l'oxygène ou le soufre ;

- n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit au moins égal à 18 et d'une façon avantageuse soit compris entre 18 et 112 inclus ;

+ formule (B') :



5

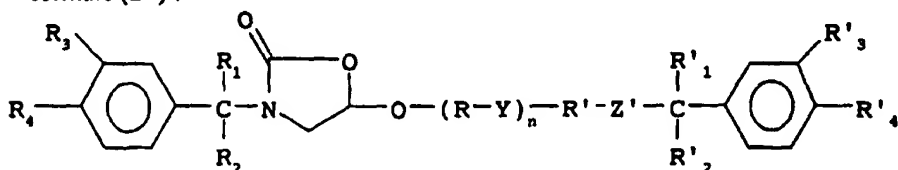
dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);

- n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif (R-Y)_n, soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus;

10

+ formule (B'') :



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R, R' et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);

15

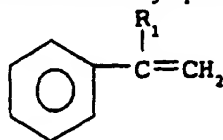
- Z' est une fonction carbamate (-O-CO-NH-) ou Z' est une fonction thiocarbamate (-S-CO-NH-); avantageusement, Z' est une fonction carbamate ;

- n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif (R-Y)_n-R', soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus.

20

Ladite composition polymérisable est par ailleurs susceptible de renfermer en outre:

(c) au moins un monomère monovinyle aromatique de formule (C) :

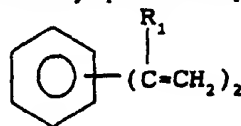


25

dans laquelle $R_1 = H$ ou CH_3 ; ledit monomère monovinyle consistant avantageusement en le styrène ;

et/ou

(d) au moins un monomère divinyle aromatique de formule (D) :



5

dans laquelle $R_1 = H$ ou CH_3 ; ledit monomère divinyle consistant avantageusement en le divinylbenzène ;

et/ou

(e) au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :

10



dans laquelle $R = H$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 16 atomes de carbone, un radical méthylphényl ou méthylphénoxy éventuellement substitué (généralement par un groupe alkyle en C_4-C_6) ou un groupe polyoxyéthoxylé de formule $-(CH_2-CH_2-O)_nR''$ dans

15

laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 10 et $R'' = CH_3$ ou C_2H_5 ; ledit monomère (méth)acrylique consistant avantageusement en le 2-éthylhexyl-méthacrylate ;

et/ou

(f) du diallylphtalate.

20

Lesdites compositions de l'invention renferment généralement, en sus, une quantité efficace d'au moins un initiateur de polymérisation radicalaire et une quantité efficace d'au moins un modificateur de polymérisation, ledit modificateur de polymérisation étant de préférence un agent de transfert de chaîne.

25

Dans le cas où l'on souhaite conférer des propriétés photochromiques auxdites compositions polymérisables de l'invention (aux résines obtenues par polymérisation desdites compositions), celles-ci renferment une quantité efficace d'au moins un colorant photochrome ; le(s)dit(s) colorant(s) étant avantageusement choisi(s) dans le groupe des spiroxazines, des chromènes et de leurs mélanges. On n'exclut nullement l'intervention de colorants photochromes d'un autre type, tels

30

des spiropyranes, fulgides et autres...

On examine maintenant plus en détail les natures et quantités de chacun des composants intervenants ou susceptible(s) d'intervenir dans les compositions

polymérisables de l'invention, et notamment dans des compositions préférées de l'invention.

Les monomères de type (a) de formule (A) et (A') constituent les monomères (méth)acrylates (i.e. diacrylates, diméthacrylates ou mixtes: acrylates-méthacrylates) difonctionnels à chaîne courte de la composition polymérisable de l'invention. Lesdits monomères présentent ou non une symétrie plus ou moins prononcée (R/R' , R_1/R'_1 , X/X'). Ils permettent de conférer la rigidité, et donc les propriétés mécaniques, au polymère (à la résine) obtenu(e) à partir de ladite composition polymérisable.

Les monomères de type (a) peuvent ou non répondre tous à la même formule (A) ou (A') ... Ainsi l'invention comprend aussi bien des compositions polymérisables comportant :

- soit des monomères d'une même formule (A) (au moins un);
- soit des monomères d'une même formule (A') (au moins un);
- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (A) différents;
- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (A') différents;
- soit des mélanges (mixtes) de monomères de formule(s) (A) et de formule(s) (A').

Selon une variante préférée de l'invention, on utilise un ou des monomères de type (a) symétriques. On qualifie de symétriques, lesdits monomères de type (a), de formule (A) ou (A') dans lesquelles les groupes R_1 et R'_1 sont identiques, de même que les groupes R et R' ainsi que les substituants X et X' pour les composés de formule (A).

Lesdits monomères de type (a) de formule (A) symétriques sont connus et disponibles dans le commerce ou aisément accessibles pour l'homme du métier. En effet, on peut noter que lesdits monomères ne présentant pas d'halogène sur les cycles aromatiques correspondent aux premiers monomères de formule (I) au sens du document WO-A-92/05209. Lesdits monomères de type (a) de formule (A) présentant un(des) halogène(s) sur le(s) cycle(s) aromatique(s) seront facilement obtenus par l'homme du métier en utilisant des dérivés convenablement substitués sur le(s)dit(s) cycle(s) aromatique(s). Dans le cadre de l'invention, les monomères de formule (A), dans laquelle R et R' , identiques, sont l'hydrogène ou un groupe

méthyle, R_1 et R'_1 sont un groupe méthyle, m et n sont indépendamment égaux à 1 ou 2, et $p = q = 0$, sont préférés. Une variante particulièrement avantageuse correspond au monomère de formule (A) du type ci-dessus avec en outre $R = R' = H$ et $m = n = 2$. Ledit monomère est notamment commercialisé par la société

5 AKZO NOBEL (NL) sous la dénomination commerciale DIACRYL 121. La synthèse des monomères de formule (A) disymétriques ne posent pas de problèmes particuliers à l'homme du métier.

Les monomères (a) de formule (A') sont également bien connus et résultent de la réaction classique d'un diol aliphatique ou d'un alkylèneglycol à

10 chaîne courte (avec un maximum de 8 atomes de carbone dans ladite chaîne) avec au moins un type de dérivé (méth)acrylique selon que l'on souhaite obtenir des monomères de formule (A') symétriques ou disymétriques à leurs extrémités.

Ces monomères de type (a) interviennent généralement dans la composition à polymériser, à raison de 40 à 99 parties en poids pour 100 parties en

15 poids du mélange de monomères de type (a) et (b). S'ils interviennent en plus faible quantité, la composition polymérisable a tendance à se rétracter pendant sa polymérisation, ce qui induit un démoulage prématuré, qui, à son tour est responsable d'une détérioration des propriétés optiques de la résine finale.

Les monomères (b) de formule (B), (B') et (B'') constituent les

20 monomères alcéniques difonctionnels à chaîne longue de la composition polymérisable de l'invention. Lesdits monomères présentent ou non une symétrie plus ou moins prononcée (R_1/R'_1 , R_2/R'_2 , R_3/R'_3 , R_4/R'_4 , Z/Z').

Ces monomères de type (b) peuvent ou non répondre tous à la même formule (B), (B') ou (B'') ... Ainsi l'invention comprend aussi bien des compositions

25 polymérisables comportant :

- soit des monomères d'une même formule (B) (au moins un);
- soit des monomères d'une même formule (B') (au moins un);
- soit des monomères d'une même formule (B'') (au moins un);
- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (B)

30 différents;

- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (B')

différents;

- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (B'')

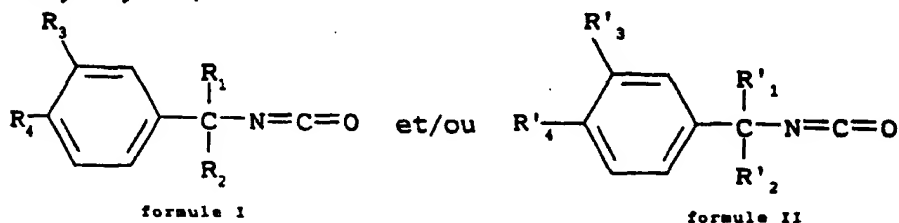
différents;

- soit des mélanges (mixtes, binaires ou ternaires) de monomères choisis parmi les monomères de formule(s) (B), de formule(s) (B') et de formule(s) (B").

La présence dans la composition polymérisable de l'invention, de monomère(s) de type (b) permet un assouplissement du réseau de polymère en relâchant ledit réseau, sans abaisser pour autant le degré de réticulation du polymère. Ceci permet de conférer au matériau des propriétés mécaniques intéressantes à haute température, caractérisées, notamment, par une valeur du module d'élasticité élevée au plateau caoutchoutique du polymère.

Les monomères de type (b) qui sont des oligomères difonctionnels alcéniques à chaîne longue, ladite chaîne étant une chaîne polyoxyalkylène ou polymercaptoalkylène voire une chaîne mixte, sont obtenus selon des conditions classiques de synthèse organique par réaction:

- entre un ou plusieurs dérivés présentant une fonctionnalité de type alcénylisocyanate, de formule I et/ou II:



dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 sont tels que définis précédemment. Selon une variante préférée de l'invention, les monomères de type (b) utilisés sont symétriques à leurs extrémités. Pour ce faire, on utilise un seul type de dérivé alcénylisocyanate, (ainsi les formules I et II sont identiques). D'une façon particulièrement avantageuse, on utilise un dérivé vinylisocyanate, dans lequel $R_1=R_2=CH_3$ (ou $R'_1=R'_2=CH_3$), R_3 (ou R'_3) est un radical isopropényle et R_4 (ou R'_4) est l'hydrogène, correspondant alors audit 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzylisocyanate (de dénomination générale m-TMI[®] défini précédemment). Les oligomères (b) obtenus à partir desdits dérivés sont préférés;

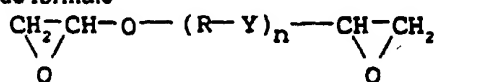
- et un composé possédant intrinsèquement une chaîne longue, ledit composé étant:

* soit un composé symétrique au niveau de ses fonctions terminales correspondant:

- + à un diol de formule $HO-(R-Y)_n-R'-OH$;
- + ou à un dithiol de formule $HS-(R-Y)_n-R'-SH$;

+ ou à une diamine de formule $H_2N-(R-Y)_n-R'-NH_2$; permettant alors d'obtenir lesdits oligomères de formule (B) intrinsèquement symétrique (on entend par intrinsèquement symétrique des monomères de formule (B) dans laquelle les groupes Z et Z' sont des fonctions de nature identique);

5 + ou à un biépoxy de formule

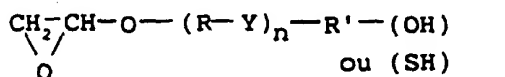


la réaction conduisant alors à la synthèse desdits oligomères de formule (B');

* soit un composé disymétrique au niveau de ses fonctions terminales :

+ lesdites fonctions pouvant être une fonction alcool, thiol ou amine ; toutes les
10 combinaisons étant possibles : ces composés permettant d'obtenir d'autres oligomères difonctionnels de formule (B) intrinsèquement disymétrique (on entend par intrinsèquement disymétrique des monomères de formule (B) dans laquelle les groupes Z et Z' sont des fonctions de nature différente);

+ lesdites fonctions étant respectivement une fonction époxy et une fonction
15 alcool ou une fonction époxy et une fonction thiol, les composés étant alors de formule

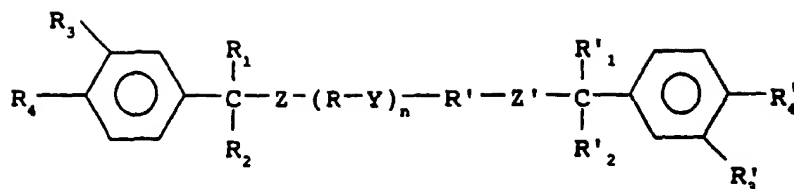


la réaction conduisant alors à la synthèse desdits oligomères de formule (B").

Dans tous les cas, R, R', Y et n sont tels que définis précédemment; d'une
20 façon préférentielle Y est l'oxygène (la chaîne longue étant alors une chaîne polyoxyalkylène).

La masse moléculaire de la chaîne longue polyoxyalkylène et/ou polymercaptoalkylène, correspondant au radical $(R-Y)_n-R'$ ou $(R-Y)_n$ dans lesdites
25 formules (B, B', B") précisées ci-dessus, est généralement au moins égale à 500 g.mol^{-1} et inférieure à 2000 g.mol^{-1} ; et préférentiellement, ladite masse moléculaire est comprise entre 600 g.mol^{-1} et 900 g.mol^{-1} .

D'une façon particulièrement avantageuse, on fait intervenir un ou plusieurs monomères de type (b) de formule (B) intrinsèquement symétrique (comme défini précédemment):



dans laquelle R, R', R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄ sont tels que définis précédemment (et avantageusement tels que les deux extrémités de la molécule soient identiques ; i.e. : R₁=R'₁, R₂=R'₂, R₃=R'₃ et R₄ = R'₄, avec de façon encore plus avantageuse R₁=R'₁=R₂ = R'₂ = CH₃ et R₃ = R'₃ et R₄ = R'₄ avec l'un de R₃, R₄ valant l'hydrogène et l'autre valant un groupe isopropényle) et Y est tel que défini précédemment et consiste avantageusement en un oxygène (X=O) et :

(α) - Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective (-NH-CO-O-) et (-O-CO-NH-) ;

10 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 112 ; et avantageusement soit compris entre 24 et 112 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène et d'une façon particulièrement avantageuse entre 26 et 50 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène de masse moléculaire comprise entre 600 et 900 g.mol⁻¹;

15 ou (β) - Z et Z' sont des fonctions thiocarbamates de formule respective (-NH-CO-S-) et (-S-CO-NH-)

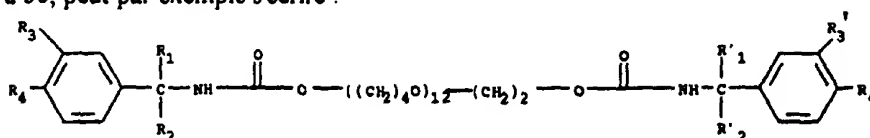
20 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 108 ; et avantageusement soit compris entre 24 et 108 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 46 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène de masse moléculaire comprise entre 600 et 900 g.mol⁻¹;

ou (γ) - Z et Z' sont des fonctions urées (-NH-CO-NH-)

25 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 112 ; et avantageusement soit compris entre 24 et 112 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 50 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène de masse moléculaire comprise entre 600 et 900 g.mol⁻¹.

30

L'homme du métier aura compris que la formule (B), dans le cas (α) ci-dessus où le nombre d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue est égal à 50, peut par exemple s'écrire :



- 5 De même, l'homme du métier aura compris que d'une façon générale les valeurs minimales mentionnées précédemment, définissant le nombre de carbone dans la chaîne longue de motif $(R-Y)_n-R'$ ou $(R-Y)_n$, correspondent à des composés possédant une chaîne polymercaptoalkylène ($Y = S$).

10 D'une façon particulièrement avantageuse, le(s)dit(s) monomère(s) de type (b) ont une formule générale (B), telle que décrite précédemment et dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R'_1 et R'_2 , identiques, sont des radicaux méthyle; R_3 et R'_3 sont un radical isopropényle; R_4 et R'_4 sont l'hydrogène et
+ soit Z et Z' sont des fonctions urées $(-NH-CO-NH-)$ et
- 15 - R' représente un groupe éthylène ou propylène;
- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z' , égal à 28 ou 40 quand $(R-Y)_n$ est une chaîne polyoxyéthylène; ou n est un entier égal à 10 ou 14 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z' , égal à 33 ou 45 quand $(R-Y)_n$ est une chaîne polyoxypropylène; ou
- 20 n est un entier compris entre les valeurs limites inférieures (10 à 13) et supérieures (14 à 19) telles que définies ci-dessus, quand $(R-Y)_n$ est une chaîne mixte polyoxyéthylène / polyoxypropylène;
- définissant alors les monomères de type (b) de dénomination RUDI JEF 600 et RUDI JEF 900 (voir plus loin dans les exemples), respectivement quand n a l'une
- 25 des valeurs limites inférieures (n compris entre 10 et 13 inclus) et n a l'une des valeurs limites supérieures (n compris entre 14 et 19 inclus);
- + soit Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective $(-NH-CO-O-)$ et $(-O-CO-NH-)$ et
- R' représente un groupe éthylène ;
- 30 - $(R-Y)_n$ représente une chaîne longue polyoxyéthylène ;

- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', égal à 28 ou 40 ;

définissant alors les monomères de type (b) de dénomination RUDI 600 et RUDI 900 (voir plus loin dans les exemples), respectivement quand $n=13$ et $n=19$.

Les monomères de type (b) interviennent généralement dans la composition à polymériser, à raison de 1 à 60 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b).

La composition polymérisable de l'invention peut par ailleurs renfermer, comme déjà indiqué, d'autres monomères. De manière générale, pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b), ladite composition peut renfermer de 1 à 60 parties en poids (avantageusement de 10 à 50 parties en poids) d'au moins un monomère, choisi parmi les monomères alcéniques (tels que ceux de formules (C) et (D) et le diallylphtalate (f)), avantageusement vinyliques et allyliques, les monomères (méth)acryliques (tels que ceux de formule (E)) et leurs mélanges. Au vu des effets recherchés, quand on additionne ces types de monomères, l'homme du métier saura déterminer et optimiser les quantités intervenantes de chaque type desdits monomères (en tout état de cause, la quantité totale de(s)dit(s) monomère(s) intervenant dans la composition polymérisable est comprise entre 1 à 60 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b)).

Les monomères vinyliques de formule (C) - le styrène et/ou le méthylstyrène- interviennent en combinaison avec le(s) monomère(s) de type (a) pour relâcher le réseau. L'intervention, à ce niveau, du styrène peut être particulièrement avantageuse dans la mesure où ce composé polymérisé présente un indice de réfraction ($n = 1,595$) plutôt élevé. Ledit styrène constitue le composé particulièrement préféré de cette classe de monomère.

Le composé de formule (D) consiste en le divinylbenzène (DVB) ou le di(méthylvinyl)benzène. Le divinylbenzène est le composé de formule (D) particulièrement préféré. L'intervention d'au moins un composé de formule (D) peut se révéler avantageuse en ce que notamment ledit composé tempère, de manière générale, les effets du(des) composé(s) de formule (C). On a mis notamment en évidence l'action bénéfique d'un tel composé de formule (D) sur l'expression de propriétés photochromiques. En référence au divinylbenzène, dans

la mesure où ce composé polymérisé présente un indice de réfraction relativement élevé ($n = 1,61$), son intervention est également bénéfique en ce qu'elle entraîne une augmentation de l'indice de réfraction des polymères de l'invention.

La composition polymérisable de l'invention renferme aussi
5 avantageusement au moins un composé de formule (E). Il s'agit d'un monomère (méth)acrylique tel que défini précédemment. Il peut notamment s'agir du butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl ou du 2-éthylhexyl(méth)acrylate ou encore de l'éthyltriglycol(méth)acrylate. Le 2-éthylhexylméthacrylate (EHMA) est le composé
10 de formule (E) préféré. La présence de ce type de composé s'est révélée avantageuse pour le démoulage du matériau polymérisé et pour la mise en oeuvre de traitements de finition de ce dernier.

Enfin, la composition polymérisable peut renfermer du diallylphtalate qui permet notamment d'ajuster l'indice et/ou d'autres propriétés optiques et mécaniques.

15 Comme précisé ci-dessus, l'intervention des composés de formule (C) et/ou (D) et/ou (E) et/ou du diallylphtalate n'est pas obligatoire. Elle se révèle toutefois généralement avantageuse.

Les monomères de types (a), (b) et (f) et de formules (C), (D) et (E) sont les constituants principaux - dans la mesure où ils interviennent ou sont
20 susceptibles d'intervenir en des quantités relativement conséquentes - des compositions polymérisables de l'invention à partir desquelles on génère des copolymères ou résines de l'invention. Lesdits copolymères sont obtenus à partir desdits monomères par une copolymérisation radicalaire per se classique. Ladite copolymérisation est généralement mise en oeuvre comme précisé précédemment
25 en présence d'une quantité efficace d'au moins un modificateur de polymérisation et d'au moins un initiateur de polymérisation radicalaire.

Le modificateur de polymérisation intervient généralement en une teneur maximale de 5% en poids, avantageusement à raison de 0,01 à 2 % en poids, rapporté au poids de monomères à copolymériser. On note ici qu'il est possible de
30 se dispenser de la présence d'un tel modificateur de polymérisation dans l'hypothèse où l'on prépare le matériau sous une épaisseur réduite ($e < 2,0$ mm). Dans cette hypothèse, on n'est pas confronté à des problèmes d'évacuation de chaleur... Pour la préparation d'une résine de l'invention présentant une épaisseur supérieure à 2,0 mm, la présence d'un modificateur de polymérisation dans les quantités indiquées

- ci-dessus est généralement opportune. On déconseille vivement de dépasser la teneur maximale de 5% indiquée ci-dessus car alors la température de transition vitreuse du matériau préparé devient bien trop faible. On préconise vivement pour la préparation du matériau (lentille) d'une épaisseur comprise entre 1,5 et 20 mm, une teneur en modificateur de polymérisation d'environ 1,2%. On a noté que la colorabilité et la cinétique d'assombrissement du matériau de l'invention augmentent avec la quantité de modificateur de polymérisation intervenant. De la même façon, lorsque cette quantité augmente, la résistante mécanique augmente et les qualités optiques s'améliorent ...
- 10 Il convient bien évidemment que ledit modificateur de polymérisation ne détruise pas le(s) colorant(s) photochrome(s) éventuellement présent(s) pendant la polymérisation et/ou n'induisse pas de son propre fait une décoloration du matériau. Ledit modificateur de polymérisation est avantageusement un agent de transfert de chaîne. Ledit agent de transfert de chaîne peut être un agent de transfert de chaîne
- 15 non-halogéné tel qu'un alcane-thiol linéaire ou l'éther bis-mercapto-éthylique. Comme exemple d'alcane-thiol linéaire on peut citer, sans que cela soit limitatif, le dodécane-thiol. Il n'est pas exclu d'utiliser d'autres types d'agents de transfert de chaîne tels des alcane-thiols substitués par au moins un radical aryle ou alkyle ou des thiophénols. Tous ces composés sont familiers à l'homme du métier et
- 20 commercialement disponibles.
- L'initiateur de polymérisation radicalaire ou catalyseur intervenant doit, lui aussi être "inerte" vis-à-vis du(des) colorant(s) photochrome(s) éventuellement présent(s). Le catalyseur est généralement utilisé à raison de 0,01 à 1% en poids, de préférence de 0,05 à 0,5% en poids, par rapport au poids de monomères présents.
- 25 Ledit initiateur peut être choisi parmi les composés diazoïques. Ces composés sont familiers à l'homme du métier et commercialement disponibles. Des exemples de tels composés diazoïques sont l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile)(AMBN). En l'absence d'un tel catalyseur ou en présence d'une trop faible quantité de celui-ci, il devient nécessaire de mettre en oeuvre la
- 30 copolymérisation à une température plus élevée et ceci rend la réaction difficilement contrôlable ... En présence d'une trop forte quantité de catalyseur, un excès de radicaux libres peut être généré, cet excès de radicaux libres induisant une destruction du(des) colorant(s) photochromique(s) éventuellement présent(s) et une

fatigue accélérée du matériau final. Dans cette dernière hypothèse, la réaction mise en oeuvre peut aussi s'accélérer et devenir difficilement contrôlable.

Les polymères photochromiques de l'invention renferment par ailleurs dans leur matrice une quantité efficace d'au moins un colorant photochromique.

- 5 Ledit colorant est avantageusement choisi parmi les spiroxazines et les chromènes (ou une combinaison de ceux-ci) doués de propriétés photochromiques. De très nombreux colorants photochromiques de ce type sont décrits dans la littérature et disponibles dans le commerce.

- Des colorants spiroxazines, utilisables dans le cadre de la présente invention ont notamment été décrits dans les brevets US-A-3 562 172, 4 634 767, 4 637 968, 4 720 547, 4 756 973, 4 785 097, 4 792 224, 4 816 584, 4 831 142, 4 909 963, 4 931 219, 4 936 995, 4 986 934, 5 114 621, 5 139 707, 5 233 038, 4 215 010, 4 342 668, 4 699 473, 4 851 530, 4 913 544, 5 171 636, 5 180 524, 5 166 345, dans les demandes EP-A- 0 508 219, 0 232 295 et 0 171 909 et dans la
15 demande FR-A-2 738 248 (de la Demanderesse).

- On préconise tout particulièrement, dans le cadre de la présente invention, l'utilisation de la 1,3-dihydro-3,3-diméthyl-1-néopentyl-6'-(4"-N,N-diéthylamino)-spiro-[2H]-indole-2,3'-3H-naphto[2,1-b][1,4]oxazine, référencée SPO1 dans les exemples ci-après et l'utilisation des spiroxazines
20 décrites dans la demande FR-A-2 738 248.

- Des colorants chromènes, utilisables dans le cadre de la présente invention sont notamment décrits dans les brevets US-A-3 567 605, 4 889 413, 4 931 221, 5 200 116, 5 066 818, 5 224 602, 5 238 981, 5 106 998, 4 980 089, 5 130 058, et la demande EP-A-0 562 915. Lesdits chromènes peuvent
25 notamment consister en des naphtopyrans.

On préconise, tout particulièrement, dans le cadre de la présente invention, l'utilisation du 2,2-bis-(4'-méthoxyphényl)-5,6-diméthyl-[2H]-naphto[1,2-b]pyranc, référencé CR1 dans les exemples ci-après.

- Des colorants spiropyranes, aussi utilisables dans le cadre de la présente invention, sont notamment décrits dans les ouvrages suivants :

. PHOTOCHROMISM G. Brown, Editeur - Techniques of Chemistry - Wiley Interscience - Vol. III - 1971 - Chapitre III - Pages 45-294 - R.C. Bertelson.

. PHOTOCHROMISM - Molecules & Systems - Edité par H. Dürr - H. Bouas-Laurent - Elsevier 1990 - Chapitre 8 : Spiropyranes - Pages 314-455 - R. Gugliemetti.

Les enseignements de tous ces documents sont incorporés ici à titre de
5 référence.

On n'exclut pas, du cadre de l'invention, l'intervention d'autres colorants photochromiques, tels les fulgides.

Dans le cadre de l'invention, l'intervention des spiroxazines et/ou chromènes est largement préférée.

10 On a indiqué que les compositions de l'invention destinées à générer une résine photochromique renferment une quantité efficace d'au moins un colorant photochromique. Il est en effet fréquent, dans le cadre de la présente invention, de faire intervenir une combinaison de colorants photochromiques, dans le but d'obtenir à l'état assombri, une teinte précise. Dans le cadre de variantes de
15 réalisation particulièrement préférées de l'invention, la charge photochromique intervenante comprend une combinaison de chromènes. Une combinaison particulièrement préférée est celle des chromènes référencés CR2 et CR3 dans les exemples ci-après, et correspondant respectivement au 2-(p-diméthylaminophényl) - 2-(p-méthoxyphényl)- 5-méthyl -7,9-diméthoxy -
20 [2H]-naphto-[1,2-b]pyranc et au 3-(p-méthoxyphényl)-3-phényl-6-morpholino-[3H]-naphto-[2,1-b]pyranc. Cette combinaison permet d'obtenir une couleur grise intéressante.

A titre indicatif et nullement limitatif, on indique ici que lesdits colorants photochromiques interviennent généralement dans les compositions à polymériser
25 (et polymérisées) de l'invention à raison de 0,01 à 1 % en poids, avantageusement à raison de 0,05 à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de monomères.

Lesdits colorants photochromiques peuvent tout à fait, eux aussi, renfermer dans leur formule chimique un groupe réactif polymérisable et/ou réticulable. Ils interviennent alors eux-aussi à titre de comonomères dans la
30 composition à polymériser; et sont liés chimiquement, greffés à la matrice de ladite composition polymérisée. D'une manière générale, les résines de l'invention, obtenues à partir d'une composition comprenant un mélange d'au moins deux types (a) et (b) de monomères difonctionnels différents tels que précisés ci-dessus, renferment leur(s) colorant(s) photochromique(s), libres ou liés à leur matrice.

Selon un autre de ses objets, l'invention concerne la résine obtenue par copolymérisation radicalaire per se classique de la composition de l'invention. Ladite résine peut être ou non dotée de propriétés photochromiques. Lorsqu'au moins un colorant photochromique intervient en son sein pour lui conférer de telles propriétés photochromiques, il a été ajouté en amont de la copolymérisation dans la composition polymérisable ou en aval de ladite copolymérisation (introduction per se classique par diffusion dans la résine).

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué des articles ophtalmiques photochromiques ou non photochromiques, constitués en totalité ou en partie d'une résine de l'invention. Des exemples non limitatifs de tels articles sont les lentilles correctrices ophtalmiques, les lentilles solaires, les vitrages pour véhicules ou pour bâtiments... Dans ces articles, le matériau, éventuellement photochromique, de l'invention peut constituer toute l'épaisseur de l'article (article massique) ou constituer seulement une pellicule ou couche stratifiée appliquée sur un support.

Exemples

On illustre l'invention par les exemples 1 à 18 et 11a, 12a et 15a ci-après.

Les exemples 1 à 9 sont relatifs à des compositions de l'invention qui incluent dans leur formulation un colorant photochrome de type chromène (CR1) ou spiroxazine (SPO1). Les exemples 10 à 18 décrivent des compositions de l'invention contenant une association de deux colorants photochromes de type chromène (CR2-CR3 : association particulièrement préférée). Cesdits exemples (tableaux 1 et 2) permettent, entre autre, de mettre en évidence les propriétés optiques et photochromiques intéressantes de lentilles ophtalmiques obtenues à partir des compositions de l'invention. Les exemples T1 à T7 (tableau 3) sont donnés à titre de comparaison. Ils sont relatifs à des compositions témoins qui n'incluent pas dans leur formulation une association d'au moins un monomère difonctionnel (méth)acrylique à chaîne courte et d'au moins un monomère difonctionnel alcénique à chaîne longue, association caractérisant les compositions de l'invention. Les exemples 11a, 12a et 15a (tableau 4) sont relatifs respectivement aux compositions de l'invention décrites dans lesdits exemples 11, 12 et 15, à la seule différence qu'elles ne contiennent pas de colorant photochrome dans leur

formulation. Il a été démontré par la Demanderesse que les compositions de l'invention qu'elles contiennent ou non des colorants photochromes, exhalent des propriétés mécaniques identiques. A titre de comparaison, la Demanderesse a utilisé comme témoin, pour les mesures comparatives des propriétés mécaniques, une lentille photochromique commercialisée sous la dénomination TRANSITION[®] PLUS, par TRANSITION OPTICAL, INC (exemple T8 - tableau 4). Les propriétés mécaniques de cette lentille confirment que, selon l'art antérieur, pour exprimer des propriétés photochromiques, on est souvent obligé de sacrifier les propriétés mécaniques de ladite lentille.

10 Toutes les proportions indiquées dans lesdits exemples 1 à 18, 11a, 12a, 15a et T1 à T7 le sont en parties en poids, pour les différents monomères intervenant dans la formulation (monomères de type (a), de type (b) et monomères autres), et en % pondéral exprimé par rapport au poids total de monomères intervenant dans la formulation, pour le modificateur de polymérisation, l'initiateur
15 de polymérisation et le(s) colorant(s). Le témoin T8, connu sous la dénomination TRANSITION PLUS, est une résine de diallylcarbonate d'éthylèneglycol modifiée.

 D'une manière générale, l'oligomère difonctionnel alcénique à chaîne longue (de type (b)), intervenant dans les compositions de l'invention, est obtenu comme décrit précédemment, par réaction d'au moins un dérivé alcénylisocyanate
20 et d'un monomère difonctionnel à chaîne longue. Ledit oligomère est synthétisé selon le protocole expérimental tel que décrit ci-dessous et relatif à la préparation du RUDI 600 (voir plus loin):

 - 500 g de polyéthylèneglycol 600 sont chauffés à 45°C dans un réacteur thermostaté sous balayage d'azote. 2,5 g de 4-méthoxyphénol et 3 g de
25 dibutyldilaurate d'étain sont ajoutés dans le réacteur. 329 g de 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (m-TMI[®]) sont alors ajoutés dans le réacteur à un débit d'environ 300 g/heure. Lorsque l'addition du m-TMI[®] est terminée, on laisse le mélange sous agitation à 50°C pendant une heure. Le produit obtenu (RUDI 600) est alors ramené à la température ambiante. Il est ainsi prêt à être mélangé au(x)
30 autre(s) monomère(s) et au(x) autre(s) substrat(s) intervenant dans la composition polymérisable par voie radicalaire.

 Les autres oligomères difonctionnels alcéniques de type (b) sont préparés, d'une manière générale, selon le même protocole expérimental.

Dans le cas des oligomères de type (b) qui possèdent au moins une fonction urée dans leur formule et qui correspondent à des monomères de formule (B) symétriques ou dissymétriques intrinsèquement, on procède généralement selon le protocole expérimental suivant, précisé pour la synthèse du RUDI JEF 600. On

5 constate dans ce cas que l'on mélange dans la même étape le monomère de type (a) de formule (A) avec les promoteurs de l'oligomère de type (b) :

- un réacteur en verre thermostaté équipé d'un thermomètre, d'un agitateur, d'une purge à azote et d'une ampoule de coulée est chargé avec 400 g de DIACRYL 121 (AKZO), 355 g (0,58 moles) de polyoxyéthylènediamine de masse

10 moléculaire moyenne 613 (JEFFAMINE[®] ED600 de HUNSTMAN CORPORATION) et 1,9 g de méthoxyphénol. Après dissolution totale du méthoxyphénol, 233 g (1,16 moles) de 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (m-TMI[®] de CYTEC) sont additionnés goutte à goutte sur une période de 30 minutes sous une agitation vigoureuse (la réaction est fortement

15 exothermique). Le mélange réactionnel est maintenu durant l'addition du TMI à une température de 30°C. Après addition du TMI, la température est maintenue à 50°C pendant 30 minutes. On obtient alors un copolymère constitué de monomères de type (a) et de monomère(s) de type (b) (RUDI JEF 600 dans le cas présent) qui est incolore et est prêt à être dilué avec le(s) autre(s) monomère(s) pouvant

20 intervenir dans la composition polymérisable (monomères, notamment de formule (C), (D), (E), diallylphtalate). On notera que le monomère de type (b) de formule (B) peut également, si on le souhaite, être préparé directement en présence de tous les types de monomères pouvant intervenir dans la composition polymérisable (réaction "one-pot"). Cette synthèse peut également être réalisée dans un solvant

25 ou un mélange de solvant inerte vis-à-vis de la fonction isocyanate. Dans ce cas, celui-ci devra être éliminé, selon les méthodes traditionnelles (Dean-Stark, évaporateur,...), avant ou après dilution des autres monomères pouvant intervenir dans les formulations des diverses compositions polymérisables (monomères de formule (C), (D), (E), diallylphtalate).

30 On a préparé en fait des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur, que l'on a testé pour évaluer leur qualité optique et/ou leurs propriétés mécaniques, ainsi qu'éventuellement leurs propriétés photochromiques. On a obtenu lesdites éprouvettes en mettant en oeuvre la copolymérisation de la composition polymérisable, dans un moule adéquat, dans les conditions suivantes : ladite

composition polymérisable est chauffée lentement jusqu'au début de la dégradation thermique du catalyseur (initiateur de polymérisation radicalaire), dégradation qui génère les radicaux libres. Une fois la température de 60°C atteinte, elle est maintenue pendant 8 heures. La copolymérisation est poursuivie pendant 2 heures à 90°C. A l'issue de ce traitement thermique, les échantillons sont démoulés et recuits une heure à 120°C. On obtient alors des éprouvettes du matériau à tester.

On note que le traitement thermique précisé ci-dessus est celui mis en oeuvre par la Demanderesse pour obtenir des lentilles ophtalmiques à partir des compositions polymérisables de l'invention, traitées dans les moules à lentille.

10 Les matières premières utilisées dans les exemples sont les suivantes :

Monomères

Monomères de type (a)

DIACRYL 121 de AKZO Chimie (formule A) (diméthacrylate de Bisphénol A tétraéthoxylé)	D121
Butanedioldiméthacrylate (formule A')	BDDMA
Diéthylèneglycol diméthacrylate (formule A')	DEGDMA

Monomères de type (b)

[m-TMI® + polyéthylèneglycol (M = 600)] (formule B)	RUDI 600
[m-TMI® + polyéthylèneglycol (M = 900)] (formule B)	RUDI 900
[m-TMI® + polypropylèneglycol (M = 725)] (formule B)	RUDI PPG 725
[m-TMI® + polytétraméthylèneglycol (M = 1000)] (formule B)	RUDI PTMG 1000
[m-TMI® + poly(oxyéthylène)diamine* (M = 600)] (formule B)	RUDI JEF 600
[m-TMI® + poly(oxyéthylène)diamine* (M = 900)] (formule B)	RUDI JEF 900
[m-TMI® + poly(oxyéthylène)diamine* (M = 2000)] (formule B)	RUDI JEF 2000
[m-TMI® + polycaprolactone (M = 530)] (formule B')	RUDI PCL 530
- * poly(oxyéthylène)diamine 600, 900, 2000 : JEFFAMINE® ED600-ED900-ED2001 de HUNSTMAN CORPORATION.	

Monomères autres

3-isopropényl- α,α -diméthylbenzylisocyanate (CYTEC)	m-TMI®
Diéthylèneglycol	DEG
2-Ethylhexylméthacrylate	EHMA
Benzylméthacrylate	BzMA

Pentaérythritoltétracrylate	PETA
Hydroxyéthylméthacrylate	HEMA
Styrène	STY
Divinylbenzène	DVB

Catalyseur (initiateur de polymérisation radicalaire)

2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile)	AMBN
------------------------------------	------

Modificateur de polymérisation

n-Dodécane-1-thiol	DDT
--------------------	-----

Colorants photochromiques

Type chimique	Désignation
Spiroxazine	SPO1**
Chromène	CR1***
Chromène	CR2****
Chromène	CR3*****

- **SPO1 : 1,3-dihydro-3,3-diméthyl-1-néopentyl-6'-(4"-N,N-diéthylamino)-spiro-[2H]-indole-2,3'-3H-naphto-[2,1-b][1,4]oxazine, commercialisée par James Robinson Limited.

- ***CR1 : 2,2-bis (4'-méthoxyphényl) -5,6- diméthyl-[2H] - naphto-[1,2-b]pyrane, commercialisé par James Robinson Limited.

- 5 - ****CR2 : 2-(p-diméthylaminophényl)-2-(p-méthoxyphényl)-5-méthyl-7,9-diméthoxy-[2H]-naphto-[1,2-b]pyrane ; cette molécule tombe sous le coup de la revendication principale de la demande de brevet FR 96 09384. La Demanderesse a mis en évidence son intérêt.
- 10 - *****CR3 : 3-(p-méthoxyphényl)-3-phényl-6-morpholino-[3H]-naphto-[2,1-b]pyrane ; cette molécule tombe sous le coup de la revendication principale de la demande de brevet WO-A-94 22850. La Demanderesse a mis en évidence son intérêt.

- 15 On a préparé les éprouvettes de matériau selon l'invention (exemples 1 à 18 et 11a, 12a, 15a), ainsi que celles de matériau témoin ne renfermant pas un monomère difonctionnel vinylique à chaîne longue (exemples T1 à T7) en

polymérisant dans les conditions ci-dessus, des compositions polymérisables dont les formulations sont précisées dans les tableaux 1 à 4 ci-après.

Les propriétés photochromiques des matériaux obtenus ont été évaluées par le biais de la mesure de deux paramètres :

- 5 - la colorabilité = $DO_{\infty} - DO_0$; évolution de la densité optique d'un échantillon normalisé (de 2 mm d'épaisseur). Ledit échantillon, dont on a mesuré la densité optique DO_0 , (avant exposition), est exposé sous une lampe au xénon (40 000 lux). A l'issue de cette exposition, on mesure la nouvelle densité optique DO_{∞} à l'équilibre dudit échantillon, assombri. La mesure est effectuée à la
- 10 longueur d'absorption maximale du colorant ; à savoir 628 nm pour SPO1, 500 nm pour CR1, et 560 nm pour CR2-CR3 (dans le cas du mélange CR2-CR3 la mesure est effectuée à 560 nm, longueur d'onde correspondant au maximum de sensibilité de l'oeil). La colorabilité ou taux d'assombrissement est quantifiée par la valeur absolue de la différence desdites densités optiques DO_{∞} et DO_0 ; on a, en fait,
- 15 indiqué que les valeurs de DO_0 et DO_{∞} dans les différents tableaux;

- le temps de demi-éclaircissement : $t_{1/2}$ (s) ; qui caractérise la cinétique de retour à l'état initial. A l'issue de l'exposition dans les conditions ci-dessus (DO_{∞}), on coupe ladite exposition et on chronomètre le temps nécessaire à un retour à $\frac{DO_{\infty} - DO_0}{2}$; il s'agit de $t_{1/2}$.

- 20 La qualité optique des matériaux est déterminée par l'apparition ou non de contraintes optiques et/ou d'inhomogénéités optiques (cordes, particules de gel...) lorsque ledit matériau est soumis à une lumière polarisée. La qualité optique est considérée comme bonne (B), lorsque peu ou pas de contraintes et/ou d'inhomogénéités optiques apparaissent, ou mauvaise (MV) dans les autres cas.

- 25 Les propriétés mécaniques et les propriétés optiques des matériaux obtenus ont été évaluées à l'aide d'un viscoélasticimètre (fréquence 1 Hz) par le biais de la mesure de différents paramètres :

- l'indice de réfraction nd ;
- la dispersion vd ;
- 30 - la dureté (Shore D);

- la température de transition vitreuse, déterminée par mesure du maximum de tangente δ : T_g (max, tg δ) ($^{\circ}\text{C}$). Ladite température est déterminée par analyse mécanique dynamique (DMA); ces différents paramètres et leur méthode de mesure sont familiers à l'homme du métier.

- 5 - le module d'élasticité E' (GPa) mesuré à 25°C et à 100°C (au plateau caoutchoutique).

10 L'homme du métier sait que, pour un polymère thermoréticulé tel que souhaité, pour applications ophtalmiques, il faut une $T_g > 100^{\circ}\text{C}$, un E' élevé à 25°C et un E' à 100°C pas trop bas ; ledit E' à 100°C traduisant l'aptitude au ramollissement de la lentille lors du polissage ou de la découpe et lors des traitements de surface (antirayure ou antireflet).

Tableau 1

[illegible]

Tableau 2

nota : Ex. 17 : $(2)/(1) = 40/60$; Ex. 18 $(2)/(1) = 30/70$

[illegible]

Tableau 3

Formulation	Ex. T1	Ex. T2	Ex. T3	Ex. T4	Ex. T5	Ex. T6	Ex. T7
D121	100	100	80	80	-	-	80
STY	-	-	20	20	-	-	20
TMI®/HEMA	-	-	-	-	100	-	-
TMI®/DEG	-	-	-	-	-	60	-
PETA	-	-	-	-	-	40	-
AMBN	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
DDT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SPO1	-	0,05	-	0,05	-	-	-
CR1	0,05	-	0,05	-	0,05	0,05	-
CR2-CR3	-	-	-	-	-	-	0,07540,009
<u>Propriétés photochromiques</u>							
DO ₀	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
DO _∞	0,95	1,56	1,00	1,33	0,95	1,40	0,80
t _{1/2} éclaircissement	150 s	51 s	400 s	1000 s	250 s	130 s	1 500 s
<u>Qualité optique</u>	MV	MV	B	B	B	B	B

Tableau 4

	Ex. 11a	Ex. 12a	Ex. 15a	Ex. T8
nd	1,553	1,522	1,556	1,500
vd	38,4	49,1	38,2	57,0
Tg (max, tg δ) (°C)	0,20 104	0,18 124	0,20 108	0,24 94
E'25°C (GPa)	1,96	1,95	2,30	1,96
E'100°C (GPa)	0,31	0,50	0,43	0,20
dureté (ShoreD)	85	85	87	82

5 A propos des résultats donnés dans lesdits tableaux, on peut formuler les remarques ci-après.

Qualité optique (Tableaux 1, 2 et 3)

10 Les résultats montrent l'effet bénéfique, de l'association du D121 (monomère de formule (A)) à au moins un second monomère de type (b) difonctionnel vinylique à chaîne longue, sur la qualité optique du matériau. En effet, toutes les formulations de l'invention correspondant auxdits exemples 1 à 8, 10-11 et 14 à 18 présentent peu ou pas de contraintes optiques, contrairement auxdits exemples T1 et T2 utilisant uniquement du D121 et pour lesquels les qualités optiques du matériau sont mauvaises. Dans le cas où l'on utilise un

15 mélange de monomères de formule (A') (exemples 9, 12 et 13) associé à un monomère de type (b) difonctionnel vinylique à chaîne longue, on constate que la lentille obtenue à partir de ladite composition ne perd pas de ses qualités optiques. On constate également que les qualités optiques sont correctes pour des formulations contenant soit du D121 et du styrène (exemples T3, T4 et T7), soit

20 un monomère difonctionnel à chaîne courte présentant un motif vinylméthacrylate (exemple T5), soit une association d'un monomère difonctionnel vinylique à chaîne courte (TMI®/DEG) avec un monomères polyfonctionnel méthacrylate à chaîne courte (PETA) (exemple T6). Toutefois, ces compositions ne présentent pas de bonnes propriétés photochromiques, comme nous le voyons ci-après.

Propriétés photochromiques

Tableau 1

Les résultats montrent clairement les très bonnes propriétés photochromiques des matériaux de l'invention. Ainsi, dans tous lesdits exemples 1 à 9, caractéristiques de matrices polymères souples nanobiphasées, nous observons que la cinétique de retour de l'état foncé à l'état clair est très rapide puisque : $35 \text{ s} < t_{1/2} \text{ éclaircissement} < 70 \text{ s}$ pour les échantillons de matériau renfermant un colorant photochrome de type chromène (CR1).

Le fait de remplacer ledit chromène par un colorant de la famille des spiroxazines (SPO1) exalte légèrement la valeur du temps de demi-éclaircissement (exemple 6 : $t_{1/2} \text{ éclaircissement} = 23 \text{ s}$).

Tableau 2

Les exemples 10 à 18 montrent que l'association judicieuse de deux colorants photochromes de type chromène (CR2-CR3), au sein de la matrice souple nanobiphasée, crée un effet de synergie sur la colorabilité et la cinétique de retour de l'état foncé à l'état clair. En effet, pour ces différentes formulations, nous observons un temps de demi-éclaircissement tel que : $25 \text{ s} < t_{1/2} < 50 \text{ s}$ et une densité optique à l'équilibre dont les valeurs (DO_{∞}) sont comprises entre 0,95 et 1,12. On re-insiste ici sur l'intérêt de cette association CR2 - CR3 dans la mesure où la couleur qu'elle génère (grise) est acceptable par le consommateur.

Tableau 3

Les résultats des échantillons témoins mettent clairement en évidence l'intérêt des compositions polymérisables de l'invention pour des matériaux devant présenter des propriétés photochromiques. Ainsi, nous constatons aisément les valeurs médiocres du temps de demi-éclaircissement ($130 \text{ s} < t_{1/2} < 1500 \text{ s}$) obtenues pour lesdits exemples T3 à T6 relatifs à des formulations présentant des qualités optiques acceptables.

Propriétés mécaniques

Tableau 4

Lesdits exemples relatifs à des compositions non photochromiques de l'invention montrent que les matériaux obtenus présentent des caractéristiques de

- viscoélasticité et des propriétés mécaniques égales, voire supérieures à celles exhibées par l'exemple témoin T8. Ainsi les valeurs du module d'élasticité au plateau caoutchoutique $E'_{100^{\circ}\text{C}}$ (GPa) sont meilleures dans le cas desdits exemples 11a, 12a et 15a, tout en n'étant pas trop élevées, évitant ainsi le risque de casse au "drop-ball test". La Demanderesse a vérifié que l'intervention de colorant(s) photochrome(s) dans ses résines, ne modifie en rien leurs propriétés mécaniques. Les résines selon les exemples 1 à 18 présentent des propriétés mécaniques identiques à celles de lentilles non photochromiques. Ceci n'est pas le cas de la lentille témoin photochromique (exemple T8) dont les valeurs de la température du maximum de tangente et le E' à 100°C sont trop faibles, pour présenter des propriétés mécaniques acceptables, dans un contexte non photochromique.

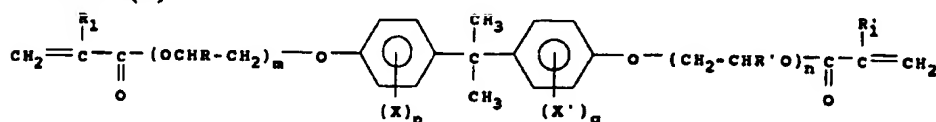
- Les matériaux obtenus (résines) à partir des compositions polymérisables de l'invention, présentent ainsi des qualités optiques supérieures et des propriétés mécaniques au moins égales, et généralement supérieures, à celles des matériaux de l'art antérieur, et de plus sont particulièrement aptes à être utilisés à titre de matériaux photochromiques.

- Revendications -

1. Composition polymérisable par voie radicalaire comprenant un mélange d'au moins un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (a) et un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (b):

* le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (a) répondant à l'une ou l'autre des formules (A) et (A') ci-après :

+ formule (A) :



- 10 dans laquelle :

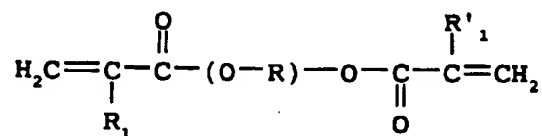
- R_1 , R'_1 , R et R' , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;

- m et n sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ; et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;

- 15 - X et X' , identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;

- p et q sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ;

+ formule (A') :



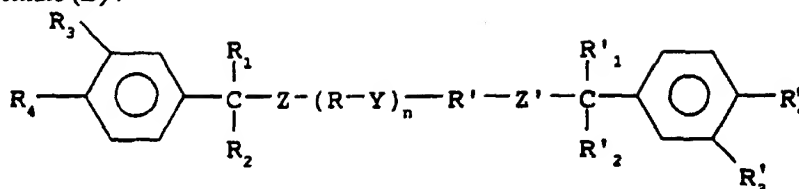
- 20 dans laquelle :

- R_1 et R'_1 , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone, un radical éther de formule $(\text{R}'-\text{O}-\text{R}'')$ dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, sont indépendamment un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone;

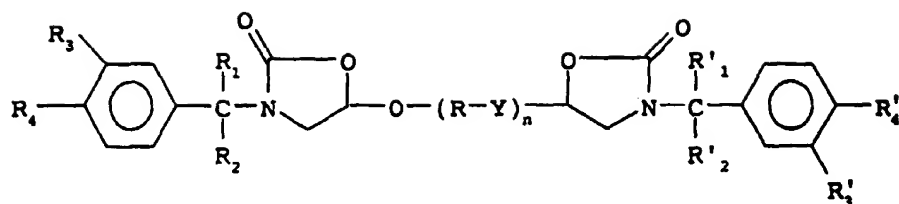
- 25 * le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (b) - oligomère difonctionnel alcénique à chaîne longue - répondant à l'une ou l'autre des formules (B), (B') et (B'') ci-après:
- 30

+ formule (B) :



dans laquelle :

- R_1 , R'_1 , R_2 et R'_2 , identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et correspondent de façon particulièrement avantageuse à un groupe méthyle ;
 - R_3 et R_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
 - R'_3 et R'_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
 - Z représente une fonction carbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$), une fonction thiocarbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-$) ou une fonction urée ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) ;
 - Z' , indépendamment de Z et de façon avantageuse respectivement par rapport à Z , représente une fonction carbamate ($-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$), une fonction thiocarbamate ($-\text{S}-\text{CO}-\text{NH}-$) ou une fonction urée ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) ;
 - R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
 - R , identique ou différent quand $n \geq 2$, est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
 - Y , identique ou différent quand $n \geq 2$, est l'oxygène ou le soufre ;
 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z' , soit au moins égal à 18 et d'une façon avantageuse soit compris entre 18 et 112 inclus ;
- + formule (B') :

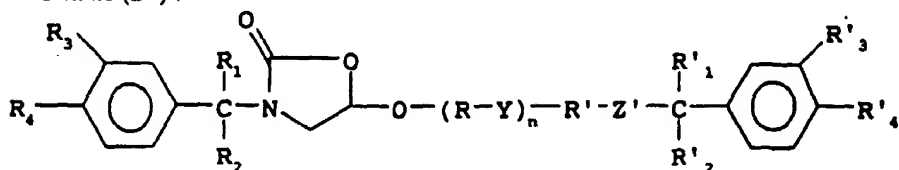


dans laquelle :

- $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R$ et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);

- 5 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif $(R-Y)_n$, soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus;

+ formule (B'') :



- 10 dans laquelle :

- $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R, R'$ et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);

- Z' est une fonction carbamate ($-O-CO-NH-$) ou Z' est une fonction thiocarbamate ($-S-CO-NH-$); avantageusement Z' est une fonction carbamate ;

- 15 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif $(R-Y)_n-R'$, soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus.

2. Composition polymérisable selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (a) répondant à

- 20 la formule (A) dans laquelle :

- R_1 et R'_1 , identiques, sont un groupe méthyle ;
 - R et R' , identiques, sont l'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - m et n sont indépendamment 1 ou 2 ;
 - p et q sont identiques et égaux à 0 ;

- 25 et avantageusement R et R' représentent l'hydrogène et $m = n = 2$.

3. Composition polymérisable selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs oligomères difonctionnels

alcéniques de formule (B) et/ou de formule (B') et/ou de formule (B''), formules dans lesquelles la chaîne longue polyoxyalkylène et/ou polymercaptoalkylène, représentée par le motif $(R-Y)_n-R'$ dans le cas d'oligomère(s) de formule (B) ou de formule (B''), ou par le motif $(R-Y)_n$ dans le cas d'oligomère(s) de formule (B'),

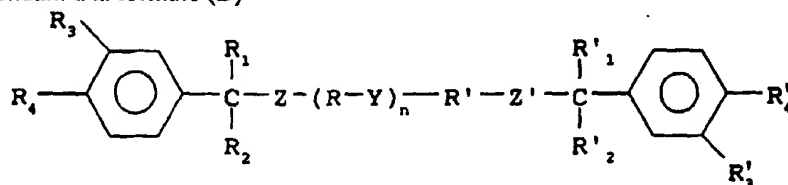
5 présente une masse moléculaire comprise entre 500 g.mol^{-1} et $2\,000 \text{ g.mol}^{-1}$; et avantageusement la masse moléculaire de ladite chaîne longue est au moins de 600 g.mol^{-1} et inférieure à 900 g.mol^{-1} .

4. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs oligomères difonctionnels

10 alcéniques symétriques à chaîne longue, de formule (B) et/ou de formule (B') et/ou de formule (B''), dans lesquelles R_1, R'_1, R_2, R'_2 sont identiques et représentent un groupe méthyle, R_3 et R'_3 , identiques, représentent un radical isopropényle et R_4 et R'_4 , identiques, sont l'hydrogène.

5. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1

15 à 4, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères de type (b) répondant à la formule (B)



dans laquelle :

20 - $R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4$ et Y sont tels que définis précédemment ; Y représentant avantageusement l'oxygène ; et :

(α) - Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective $(-NH-CO-O-)$ et $(-O-CO-NH-)$;

25 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z' , soit compris entre 18 et 112 ; et avantageusement, dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène, soit compris entre 24 et 112 et d'une façon particulièrement avantageuse entre 26 et 50 ;

ou (β) - Z et Z' sont des fonctions thiocarbamates de formule respective $(-NH-CO-S-)$ et $(-S-CO-NH-)$

30 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z' , soit

compris entre 18 et 108 ; et avantageusement, dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène, soit compris entre 24 et 108 et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 46 ;

ou (γ) - Z et Z' sont des fonctions urées (-NH-CO-NH-)

- 5 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 112; et avantageusement, dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène, soit compris entre 24 et 112, et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 50 .

- 10 6. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères de type (b) - oligomère difonctionnel vinylique - de formule (B) dans laquelle :

- Z et Z' sont des fonctions urées (-NH-CO-NH-);

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ sont tels que définis à la revendication 4 ;

- 15 - R' représente un groupe éthylène ou propylène;

- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z', égal à 28 ou 40 quand (R-Y)_n est une chaîne polyoxyéthylène; ou n

est un entier égal à 10 ou 14 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z', égal à 33 ou 45 quand (R-Y)_n est une chaîne polyoxypropylène; ou n

- 20 est un entier compris entre les valeurs limites inférieures (n est compris entre 10 et 13 inclus) et supérieures (n est compris entre 14 et 19 inclus), quand (R-Y)_n est une chaîne mixte polyoxyéthylène / polyoxypropylène.

7. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères de type (b) -

- 25 oligomère difonctionnel vinylique - de formule (B) dans laquelle :

- Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective (-NH-CO-O-) et (-O-CO-NH-).

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ sont tels que définis à la revendication 4 ;

- R' représente un groupe éthylène ;

- 30 - (R-Y)_n représente une chaîne longue polyoxyéthylène ;

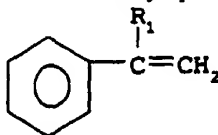
- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', égal à 28 ou 40 .

8. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la quantité de monomère(s) de type (a) est comprise entre 40 et 99 parties en poids, pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b).

5 9. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle renferme pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b), de 1 à 60 parties en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères alcéniques, avantageusement vinyliques et allyliques, les monomères (méth)acryliques, et leurs mélanges.

10 10. Composition polymérisable selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle renferme:

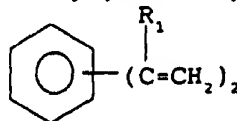
(c) au moins un monomère monovinyle aromatique de formule (C) :



15 dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ; ledit monomère monovinyle consistant avantageusement en le styrène ;

et/ou

(d) au moins un monomère divinyle aromatique de formule (D) :



20 dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ; ledit monomère divinyle consistant avantageusement en le divinylbenzène ;

et/ou

(e) au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :



25 dans laquelle $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 16 atomes de carbone, un radical méthylphényl ou méthylphénoxy éventuellement substitué ou un groupe polyoxyéthoxylé de formule $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{R}''$ dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 10 et $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ; ledit monomère (méth)acrylique consistant avantageusement en le 2-éthylhexylméthacrylate ;

et/ou

(f) du diallylphtalate.

11. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre une quantité efficace d'au moins
5 un colorant photochromique conférant à ladite composition des propriétés photochromiques ; le(s)dit(s) colorant(s) étant avantageusement choisi(s) dans le groupe des spiroxazines, des chromènes et de leurs mélanges, et consistant plus avantageusement en au moins une spiroxazine, en au moins un chromène ou en un mélange de chromène(s).

10 12. Résine susceptible d'être obtenue par copolymérisation radicalaire d'une composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Article ophtalmique constitué, en totalité ou en partie, d'une résine selon la revendication 12.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 543302
FR 9705458

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	EP 0 385 456 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) ---	
D,A	EP 0 345 748 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) ---	
D,A	EP 0 572 077 A (ENICHEM S.P.A.) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.C.L.6)
		C08F G02B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 janvier 1998		Cauwenberg, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2 762 845

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 97 05458

⑤① Int Cl⁶ : C 08 F 226/02, C 08 F 226/06, G 02 B 1/00 // C 03 C 4/
06 (C 08 F 226/02, 220:20) (C 08 F 226/06, 220:20)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.05.97.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.11.98 Bulletin 98/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CORNING SA SOCIETE ANONYME
— FR.

⑦② Inventeur(s) : HENRY DAVID.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ COMPOSITIONS POLYMERISABLES A BASE DE MONOMERES DIFONCTIONNELS DIFFERENTS, RESINE
ET ARTICLES OPHTALMIQUES LES INCORPORANT.

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition
polymérisable par voie radicalaire comprenant un mélange
d'au moins :

- un ou plusieurs monomères difonctionnels (méth)
acrylates de type (a): de formule (A) et/ ou de formule (A');
et

- un ou plusieurs monomères difonctionnels alcéniques
de type (b): de formule (B) et/ ou de formule (B') et/ ou de
formule (B'');

lesdites formules (A), (A'), (B), (B'), (B'') étant telles que
définies dans la description et les revendications annexées.

La présente invention concerne également les résines
obtenues par polymérisation de telles compositions et les
articles ophtalmiques constitués, en totalité ou en partie,
desdites résines; lesdites résines et lesdits articles pouvant
éventuellement présenter des propriétés photochromiques.

FR 2 762 845 - A1



La présente invention a pour objets:

- une composition polymérisable par voie radicalaire, à base d'au moins
- 5 deux types de monomères difonctionnels différents;
- une résine, obtenue par copolymérisation de ladite composition; ladite résine présentant une structure nanobiphasée et pouvant être ou non photochromique;
- des articles, notamment ophtalmiques, constitués en tout ou en partie de
- 10 ladite résine.

La réalisation d'une lentille ophtalmique plastique est un exercice difficile dans la mesure où l'on exige que la structure de ladite lentille soit exempte de contraintes optiques et présente bien évidemment des propriétés mécaniques satisfaisantes. Pour atteindre ce résultat, il convient de maîtriser parfaitement les

15 réactions de copolymérisation mises en jeu lors de l'élaboration de ladite lentille. Il faut, en tout état de cause, éviter d'atteindre trop rapidement le point de gel du système réactionnel, car, dans l'hypothèse de "suréticulations locales", il apparaît inexorablement des cordes ou autres défauts optiques. Ce problème est un réel problème dans la mesure où les monomères de base connus à ce jour sont

20 généralement des monomères difonctionnels symétriques ...

Par ailleurs, dans le cadre de la réalisation de lentilles ophtalmiques photochromiques, soit par polymérisation radicalaire de compositions renfermant au moins un colorant photochrome, soit par diffusion ultérieure de tels colorants dans des matrices polymérisées, il convient que la structure desdites lentilles

25 présente, outre les qualités optiques rappelées ci-dessus, une aptitude prononcée à favoriser l'expression des propriétés photochromiques desdits colorants photochromes qui interviennent ; ceci sans altération notable de ses propriétés mécaniques.

L'obtention d'un compromis acceptable - propriétés photochromiques/

30 propriétés mécaniques - n'est pas chose aisée. On vise à préparer une structure nanobiphasée - pour éviter les phénomènes de diffusion de la lumière, néfastes quant à l'obtention d'une bonne qualité optique - qui présente une phase assurant la rigidité mécanique de ladite structure et une autre phase conférant à ladite structure suffisamment de souplesse pour permettre au(x) colorant(s) photochrome(s)

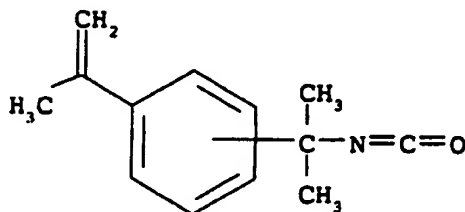
incorporé(s) en son sein d'exprimer rapidement et au mieux leurs propriétés photochromiques.

A la connaissance de la Demanderesse, selon l'art antérieur, dans le cadre d'un tel compromis, il n'a pas été préparé de compositions satisfaisantes (à la fois du point de vue expression du photochromisme et du point de vue absence de contraintes).

On a proposé, dans les demandes EP-A-0 453 149 et WO-A-95 10790, de copolymériser deux types de monomères, qui présentent toutefois, tous deux, le même type de fonctions réactives (groupes acrylates et/ou méthacrylates). Le résultat n'est pas très satisfaisant en termes de propriétés optiques et de facilité de coulée.

On a proposé, dans le brevet US-A-5,349,035, pour minimiser voire éviter les contraintes optiques, d'associer à un monomère de type diméthacrylate, au moins un autre monomère, notamment du styrène et de mettre en oeuvre la copolymérisation en présence d'une quantité efficace d'un agent de transfert de chaîne. La matrice obtenue ne convient pas pour exprimer les propriétés photochromiques de colorants photochromes.

On a décrit dans les demandes EP-A-0 345 748 et EP-A-0 351 534 des monomères difonctionnels (présentant une fonction terminale isopropényle) convenant pour la préparation de résines dures transparentes. On a également décrit dans les demandes EP-A-0 385 456 et EP-A-0 572 077 des monomères plurifonctionnels à chaîne courte et leur copolymérisation avec d'autres monomères fonctionnalisés (acrylate, méthacrylate, et/ou styrène) pour préparer des résines, transparentes, à dureté de surface élevée. Lesdites résines dures, selon ces quatre demandes de brevet européen, sont orientées vers des applications ophtalmiques non photochromiques. Lesdits monomères sont obtenus à partir de composés de formule :



connus sous la dénomination TMI®.

Il existe par ailleurs une littérature abondante sur la chimie desdits composés et notamment sur celle du 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (composé de la formule ci-dessus avec les deux substituants en méta, connu sous la
5 dénomination m-TMI®). Cette chimie est basée sur la réactivité du groupe isocyanate.

On peut citer les documents ci-après :

+ Cellular Polymers, 4, (1985), p. 117-149 par R. Saxon et al. : dans ce document, il est mentionné les deux possibilités de réaction du TMI®, soit par sa
10 fonction isocyanate, soit par sa fonction isopropényle ;

+ Journal of Coatings Technology, Vol. 58, n° 737, p. 43-47, 1986 par R.W. Dexter et al. : dans ce document, il est décrit la réaction du TMI® avec un diol et, de manière générale, la possibilité de copolymériser le monomère obtenu avec des dérivés acryliques ;

15 + Polymer Communications, 1990, Vol. 31, p. 355-357 par D. Wilson et al. : dans ce document, on propose la synthèse et la caractérisation de copolymères greffés du type polyuréthane - poly(méthylméthacrylate), obtenus en utilisant le TMI® ;

+ US-A-4,990,575 : dans ce brevet, il est décrit la préparation d'urées d'un
20 nouveau type qui sont obtenues par réaction de polyoxyalkylèneamines avec le m-TMI®.

L'enseignement de ces documents reste très général.

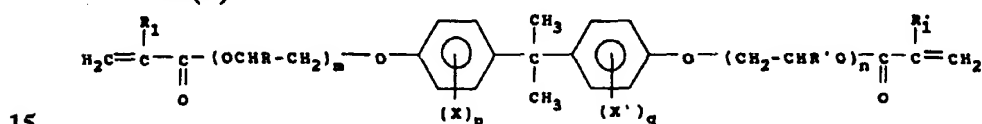
La Demanderesse propose présentement une solution originale à ce problème technique du compromis entre les propriétés optiques, voire
25 photochromiques, et les propriétés mécaniques d'un matériau plastique utilisable notamment en ophtalmologie. L'invention mise en oeuvre par la Demanderesse consiste à associer, par copolymérisation radicalaire, à au moins un monomère difonctionnel (méth)acrylique à chaîne courte au moins un monomère difonctionnel alcénique à chaîne longue. La résine résultante présente alors une structure
30 nanobiphasee lui conférant les propriétés recherchées. En effet, ledit (lesdits) monomère(s) difonctionnel(s) (méth)acrylique(s) à chaîne courte (de type (a) et de formule (A), (A') : voir plus loin) apporte(nt) la rigidité, celle-ci étant modulée par la présence dudit (desdits) monomère(s) difonctionnel(s) alcénique(s) à chaîne longue (de type (b) et de formule (B), (B'), (B'') : voir plus loin), le(s)quel(s), d'une

façon surprenante, permet(tent) aussi de conférer à ladite composition d'excellentes propriétés photochromiques. Ainsi, la différence de fonctionnalité desdits monomères de type (a) et (b) retarde avantageusement la prise en gel de la composition polymérisable résultante. Cette caractéristique permet à la résine, obtenue à partir de ladite composition, d'exhaler de bonnes propriétés optiques et notamment dans le cas où des colorants photochromes sont incorporés en son sein, d'en exprimer rapidement et au mieux les propriétés photochromiques.

La présente invention a donc pour premier objet une composition polymérisable par voie radicalaire; ladite composition comprenant un mélange d'au moins un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (a) et un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (b):

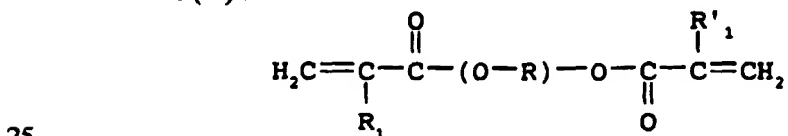
* le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (a) - (méth)acryliques - répondant à l'une ou l'autre des formules (A) et (A') ci-après :

+ formule (A) :



dans laquelle :

- R_1 , R'_1 , R et R' , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - m et n sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ; et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;
 - X et X' , identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;
 - p et q sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ;
- + formule (A') :



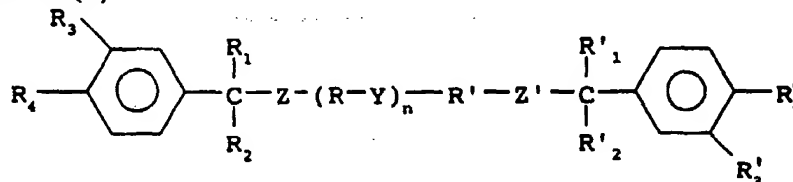
dans laquelle :

- R_1 et R'_1 , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone, un radical éther de

formule (R'-O-R'') dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, sont indépendamment un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone:

* le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (b) - oligomère difonctionnel
5 alcénique à chaîne longue - répondant à l'une ou l'autre des formules (B), (B') et
(B'') ci-après:

+ formule (B) :

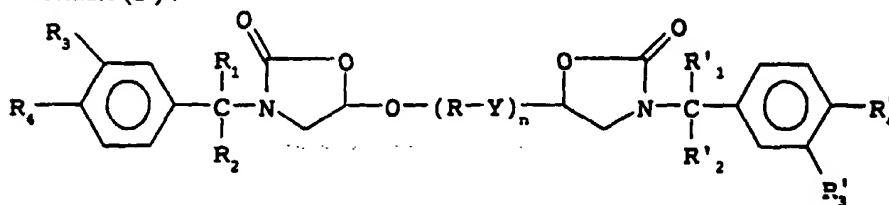


dans laquelle :

- 10 - R₁, R'₁, R₂ et R'₂, identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et correspondent, de façon particulièrement avantageuse, à un groupe méthyle ;
- R₃ et R₄, différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- 15 - R'₃ et R'₄, différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- 20 (on a avantageusement les deux extrémités de la molécule identiques; i.e: R₃ = R'₃ et R₄ = R'₄);
- Z représente une fonction carbamate (-NH-CO-O-), une fonction thiocarbamate (-NH-CO-S-) ou une fonction urée (-NH-CO-NH-) ;
- Z', indépendamment de Z et de façon avantageuse respectivement par rapport à
- 25 Z, représente une fonction carbamate (-O-CO-NH-), une fonction thiocarbamate (-S-CO-NH-) ou une fonction urée (-NH-CO-NH-) ;
- R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- R, identique ou différent quand n ≥ 2, est un radical alkyle linéaire ou ramifié
- 30 comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- Y, identique ou différent quand n ≥ 2, est l'oxygène ou le soufre ;

- n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit au moins égal à 18 et d'une façon avantageuse soit compris entre 18 et 112 inclus ;

+ formule (B') :



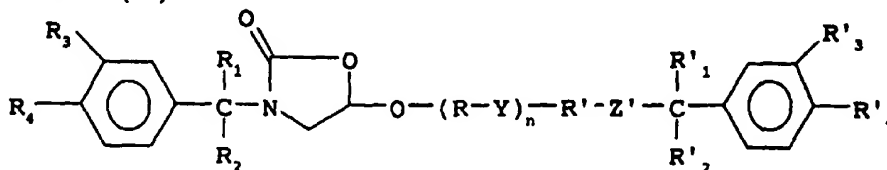
5

dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);

10 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif (R-Y)_n, soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus;

+ formule (B'') :



dans laquelle :

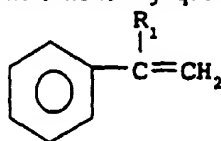
15 - R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R, R' et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);

- Z' est une fonction carbamate (-O-CO-NH-) ou Z' est une fonction thiocarbamate (-S-CO-NH-); avantageusement, Z' est une fonction carbamate ;

20 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif (R-Y)_n-R', soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus.

Ladite composition polymérisable est par ailleurs susceptible de renfermer en outre:

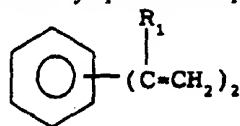
(c) au moins un monomère monovinyle aromatique de formule (C) :



dans laquelle $R_1 = H$ ou CH_3 ; ledit monomère monovinyle consistant avantageusement en le styrène ;

et/ou

(d) au moins un monomère divinyle aromatique de formule (D) :



5

dans laquelle $R_1 = H$ ou CH_3 ; ledit monomère divinyle consistant avantageusement en le divinylbenzène ;

et/ou

(e) au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :

10



dans laquelle $R = H$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 16 atomes de carbone, un radical méthylphényl ou méthylphénoxy éventuellement substitué (généralement par un groupe alkyle en C_4-C_6) ou un groupe polyoxyéthoxylé de formule $-(CH_2-CH_2-O)_nR''$ dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 10 et $R'' = CH_3$ ou C_2H_5 ; ledit monomère (méth)acrylique consistant avantageusement en le 2-éthylhexyl-méthacrylate ;

15

et/ou

(f) du diallylphtalate.

20

Lesdites compositions de l'invention renferment généralement, en sus, une quantité efficace d'au moins un initiateur de polymérisation radicalaire et une quantité efficace d'au moins un modificateur de polymérisation, ledit modificateur de polymérisation étant de préférence un agent de transfert de chaîne.

25

Dans le cas où l'on souhaite conférer des propriétés photochromiques auxdites compositions polymérisables de l'invention (aux résines obtenues par polymérisation desdites compositions), celles-ci renferment une quantité efficace d'au moins un colorant photochrome ; le(s)dit(s) colorant(s) étant avantageusement choisi(s) dans le groupe des spiroxazines, des chromènes et de leurs mélanges. On n'exclut nullement l'intervention de colorants photochromes d'un autre type, tels des spiropyranes, fulgides et autres...

30

On examine maintenant plus en détail les natures et quantités de chacun des composants intervenants ou susceptible(s) d'intervenir dans les compositions

polymérisables de l'invention, et notamment dans des compositions préférées de l'invention.

5 Les monomères de type (a) de formule (A) et (A') constituent les monomères (méth)acrylates (i.e. diacrylates, diméthacrylates ou mixtes: acrylates-méthacrylates) difonctionnels à chaîne courte de la composition polymérisable de l'invention. Lesdits monomères présentent ou non une symétrie plus ou moins prononcée (R/R' , R_1/R'_1 , X/X'). Ils permettent de conférer la rigidité, et donc les propriétés mécaniques, au polymère (à la résine) obtenu(e) à partir de ladite composition polymérisable.

10 Les monomères de type (a) peuvent ou non répondre tous à la même formule (A) ou (A') ... Ainsi l'invention comprend aussi bien des compositions polymérisables comportant :

- soit des monomères d'une même formule (A) (au moins un);
- soit des monomères d'une même formule (A') (au moins un);
- 15 - soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (A) différents;
- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (A') différents;
- soit des mélanges (mixtes) de monomères de formule(s) (A) et de
- 20 formule(s) (A').

Selon une variante préférée de l'invention, on utilise un ou des monomères de type (a) symétriques. On qualifie de symétriques, lesdits monomères de type (a), de formule (A) ou (A') dans lesquelles les groupes R_1 et R'_1 sont identiques, de même que les groupes R et R' ainsi que les substituants X et X' pour les composés

25 de formule (A).

Lesdits monomères de type (a) de formule (A) symétriques sont connus et disponibles dans le commerce ou aisément accessibles pour l'homme du métier. En effet, on peut noter que lesdits monomères ne présentant pas d'halogène sur les cycles aromatiques correspondent aux premiers monomères de formule (I) au sens

30 du document WO-A-92/05209. Lesdits monomères de type (a) de formule (A) présentant un(des) halogène(s) sur le(s) cycle(s) aromatique(s) seront facilement obtenus par l'homme du métier en utilisant des dérivés convenablement substitués sur le(s)dit(s) cycle(s) aromatique(s). Dans le cadre de l'invention, les monomères de formule (A), dans laquelle R et R' , identiques, sont l'hydrogène ou un groupe

méthyle, R_1 et R'_1 sont un groupe méthyle, m et n sont indépendamment égaux à 1 ou 2, et $p = q = 0$, sont préférés. Une variante particulièrement avantageuse correspond au monomère de formule (A) du type ci-dessus avec en outre $R = R' = H$ et $m = n = 2$. Ledit monomère est notamment commercialisé par la société

5 AKZO NOBEL (NL) sous la dénomination commerciale DIACRYL 121. La synthèse des monomères de formule (A) disymétriques ne posent pas de problèmes particuliers à l'homme du métier.

Les monomères (a) de formule (A') sont également bien connus et résultent de la réaction classique d'un diol aliphatique ou d'un alkylèneglycol à

10 chaîne courte (avec un maximum de 8 atomes de carbone dans ladite chaîne) avec au moins un type de dérivé (méth)acrylique selon que l'on souhaite obtenir des monomères de formule (A') symétriques ou disymétriques à leurs extrémités.

Ces monomères de type (a) interviennent généralement dans la composition à polymériser, à raison de 40 à 99 parties en poids pour 100 parties en

15 poids du mélange de monomères de type (a) et (b). S'ils interviennent en plus faible quantité, la composition polymérisable a tendance à se rétracter pendant sa polymérisation, ce qui induit un démoulage prématuré, qui, à son tour est responsable d'une détérioration des propriétés optiques de la résine finale.

Les monomères (b) de formule (B), (B') et (B'') constituent les

20 monomères alcéniques difonctionnels à chaîne longue de la composition polymérisable de l'invention. Lesdits monomères présentent ou non une symétrie plus ou moins prononcée (R_1/R'_1 , R_2/R'_2 , R_3/R'_3 , R_4/R'_4 , Z/Z').

Ces monomères de type (b) peuvent ou non répondre tous à la même formule (B), (B') ou (B'') ... Ainsi l'invention comprend aussi bien des compositions

25 polymérisables comportant :

- soit des monomères d'une même formule (B) (au moins un);
- soit des monomères d'une même formule (B') (au moins un);
- soit des monomères d'une même formule (B'') (au moins un);
- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (B)

30 différents;

- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (B')

différents;

- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formules (B'')

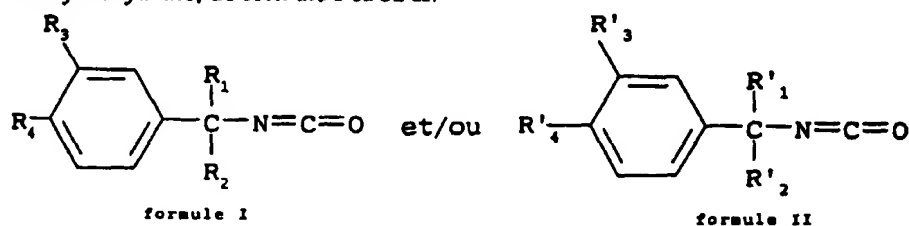
différents;

- soit des mélanges (mixtes, binaires ou ternaires) de monomères choisis parmi les monomères de formule(s) (B), de formule(s) (B') et de formule(s) (B").

La présence dans la composition polymérisable de l'invention, de monomère(s) de type (b) permet un assouplissement du réseau de polymère en relâchant ledit réseau, sans abaisser pour autant le degré de réticulation du polymère. Ceci permet de conférer au matériau des propriétés mécaniques intéressantes à haute température, caractérisées, notamment, par une valeur du module d'élasticité élevée au plateau caoutchoutique du polymère.

Les monomères de type (b) qui sont des oligomères difonctionnels alcéniques à chaîne longue, ladite chaîne étant une chaîne polyoxyalkylène ou polymercaptoalkylène voire une chaîne mixte, sont obtenus selon des conditions classiques de synthèse organique par réaction:

- entre un ou plusieurs dérivés présentant une fonctionnalité de type alcénylisocyanate, de formule I et/ou II:



dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 sont tels que définis précédemment. Selon une variante préférée de l'invention, les monomères de type (b) utilisés sont symétriques à leurs extrémités. Pour ce faire, on utilise un seul type de dérivé alcénylisocyanate, (ainsi les formules I et II sont identiques). D'une façon particulièrement avantageuse, on utilise un dérivé vinylisocyanate, dans lequel $R_1=R_2=\text{CH}_3$ (ou $R'_1=R'_2=\text{CH}_3$), R_3 (ou R'_3) est un radical isopropényle et R_4 (ou R'_4) est l'hydrogène, correspondant alors audit 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzylisocyanate (de dénomination générale m-TMI[®] défini précédemment). Les oligomères (b) obtenus à partir desdits dérivés sont préférés;

- et un composé possédant intrinsèquement une chaîne longue, ledit composé étant:

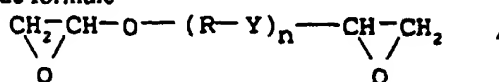
* soit un composé symétrique au niveau de ses fonctions terminales correspondant:

+ à un diol de formule $\text{HO}-(\text{R}-\text{Y})_n-\text{R}'-\text{OH}$;

+ ou à un dithiol de formule $\text{HS}-(\text{R}-\text{Y})_n-\text{R}'-\text{SH}$;

+ ou à une diamine de formule $H_2N-(R-Y)_n-R'-NH_2$, permettant alors d'obtenir lesdits oligomères de formule (B) intrinsèquement symétrique (on entend par intrinsèquement symétrique des monomères de formule (B) dans laquelle les groupes Z et Z' sont des fonctions de nature identique);

5 + ou à un biépoxy de formule

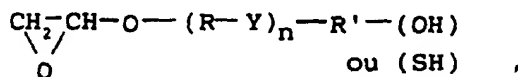


la réaction conduisant alors à la synthèse desdits oligomères de formule (B');

* soit un composé disymétrique au niveau de ses fonctions terminales :

+ lesdites fonctions pouvant être une fonction alcool, thiol ou amine ; toutes les
10 combinaisons étant possibles : ces composés permettant d'obtenir d'autres oligomères difonctionnels de formule (B) intrinsèquement disymétrique (on entend par intrinsèquement disymétrique des monomères de formule (B) dans laquelle les groupes Z et Z' sont des fonctions de nature différente);

+ lesdites fonctions étant respectivement une fonction époxy et une fonction
15 alcool ou une fonction époxy et une fonction thiol, les composés étant alors de formule

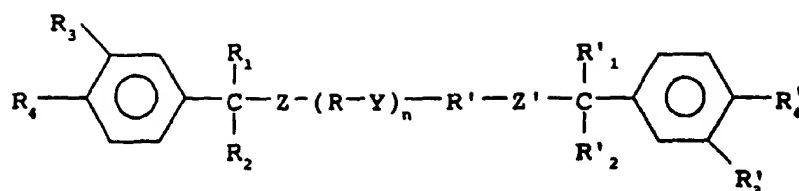


la réaction conduisant alors à la synthèse desdits oligomères de formule (B").

Dans tous les cas, R, R', Y et n sont tels que définis précédemment; d'une
20 façon préférentielle Y est l'oxygène (la chaîne longue étant alors une chaîne polyoxyalkylène).

La masse moléculaire de la chaîne longue polyoxyalkylène et/ou polymercaptoalkylène, correspondant au radical $(R-Y)_n-R'$ ou $(R-Y)_n$ dans lesdites
25 formules (B, B', B") précisées ci-dessus, est généralement au moins égale à 500 g.mol⁻¹ et inférieure à 2000 g.mol⁻¹; et préférentiellement, ladite masse moléculaire est comprise entre 600 g.mol⁻¹ et 900 g.mol⁻¹.

D'une façon particulièrement avantageuse, on fait intervenir un ou plusieurs monomères de type (b) de formule (B) intrinsèquement symétrique (comme défini précédemment):



dans laquelle R, R', R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄ sont tels que définis précédemment (et avantageusement tels que les deux extrémités de la molécule soient identiques ; i.e. : R₁=R'₁, R₂=R'₂, R₃=R'₃ et R₄=R'₄, avec de façon encore plus avantageuse R₁=R'₁=R₂=R'₂=CH₃ et R₃=R'₃ et R₄=R'₄ avec l'un de R₃, R₄ valant l'hydrogène et l'autre valant un groupe isopropényle) et Y est tel que défini précédemment et consiste avantageusement en un oxygène (X=O) et :

(α) - Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective (-NH-CO-O-) et (-O-CO-NH-) ;

10 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 112 ; et avantageusement soit compris entre 24 et 112 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène et d'une façon particulièrement avantageuse entre 26 et 50 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène de masse moléculaire comprise entre 600 et 900 g.mol⁻¹;

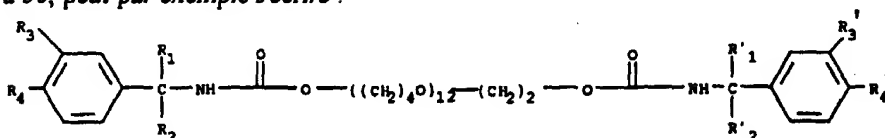
ou (β) - Z et Z' sont des fonctions thiocarbamates de formule respective (-NH-CO-S-) et (-S-CO-NH-)

20 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 108 ; et avantageusement soit compris entre 24 et 108 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 46 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène de masse moléculaire comprise entre 600 et 900 g.mol⁻¹;

ou (γ) - Z et Z' sont des fonctions urées (-NH-CO-NH-)

25 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 112 ; et avantageusement soit compris entre 24 et 112 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 50 dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène de masse moléculaire comprise entre 600 et 900 g.mol⁻¹.

L'homme du métier aura compris que la formule (B), dans le cas (α) ci-dessus où le nombre d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue est égal à 50, peut par exemple s'écrire :



- 5 De même, l'homme du métier aura compris que d'une façon générale les valeurs minimales mentionnées précédemment, définissant le nombre de carbone dans la chaîne longue de motif $(R-Y)_n-R'$ ou $(R-Y)_n$, correspondent à des composés possédant une chaîne polymercaptoalkylène ($Y = S$).

10 D'une façon particulièrement avantageuse, le(s)dit(s) monomère(s) de type (b) ont une formule générale (B), telle que décrite précédemment et dans laquelle :

- R_1, R_2, R'_1 et R'_2 , identiques, sont des radicaux méthyle; R_3 et R'_3 sont un radical isopropényle; R_4 et R'_4 sont l'hydrogène et
+ soit Z et Z' sont des fonctions urées $(-NH-CO-NH-)$ et
- 15 - R' représente un groupe éthylène ou propylène;
- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z' , égal à 28 ou 40 quand $(R-Y)_n$ est une chaîne polyoxyéthylène; ou n est un entier égal à 10 ou 14 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z' , égal à 33 ou 45 quand $(R-Y)_n$ est une chaîne polyoxypropylène; ou n
- 20 est un entier compris entre les valeurs limites inférieures (10 à 13) et supérieures (14 à 19) telles que définies ci-dessus, quand $(R-Y)_n$ est une chaîne mixte polyoxyéthylène / polyoxypropylène;
- définissant alors les monomères de type (b) de dénomination RUDI JEF 600 et RUDI JEF 900 (voir plus loin dans les exemples), respectivement quand n a l'une
- 25 des valeurs limites inférieures (n compris entre 10 et 13 inclus) et n a l'une des valeurs limites supérieures (n compris entre 14 et 19 inclus);
- + soit Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective $(-NH-CO-O-)$ et $(-O-CO-NH-)$ et
- R' représente un groupe éthylène ;
- 30 - $(R-Y)_n$ représente une chaîne longue polyoxyéthylène ;

- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', égal à 28 ou 40 ;

définissant alors les monomères de type (b) de dénomination RUDI 600 et RUDI 900 (voir plus loin dans les exemples), respectivement quand $n=13$ et $n=19$.

Les monomères de type (b) interviennent généralement dans la composition à polymériser, à raison de 1 à 60 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b).

La composition polymérisable de l'invention peut par ailleurs renfermer, comme déjà indiqué, d'autres monomères. De manière générale, pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b), ladite composition peut renfermer de 1 à 60 parties en poids (avantageusement de 10 à 50 parties en poids) d'au moins un monomère, choisi parmi les monomères alcéniques (tels que ceux de formules (C) et (D) et le diallylphtalate (f)), avantageusement vinyliques et allyliques, les monomères (méth)acryliques (tels que ceux de formule (E)) et leurs mélanges. Au vu des effets recherchés, quand on additionne ces types de monomères, l'homme du métier saura déterminer et optimiser les quantités intervenantes de chaque type desdits monomères (en tout état de cause, la quantité totale de(s)dit(s) monomère(s) intervenant dans la composition polymérisable est comprise entre 1 à 60 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b)).

Les monomères vinyliques de formule (C) - le styrène et/ou le méthylstyrène- interviennent en combinaison avec le(s) monomère(s) de type (a) pour relâcher le réseau. L'intervention, à ce niveau, du styrène peut être particulièrement avantageuse dans la mesure où ce composé polymérisé présente un indice de réfraction ($n = 1,595$) plutôt élevé. Ledit styrène constitue le composé particulièrement préféré de cette classe de monomère.

Le composé de formule (D) consiste en le divinylbenzène (DVB) ou le di(méthylvinyl)benzène. Le divinylbenzène est le composé de formule (D) particulièrement préféré. L'intervention d'au moins un composé de formule (D) peut se révéler avantageuse en ce que notamment ledit composé tempère, de manière générale, les effets du(des) composé(s) de formule (C). On a mis notamment en évidence l'action bénéfique d'un tel composé de formule (D) sur l'expression de propriétés photochromiques. En référence au divinylbenzène, dans

la mesure où ce composé polymérisé présente un indice de réfraction relativement élevé ($n = 1,61$), son intervention est également bénéfique en ce qu'elle entraîne une augmentation de l'indice de réfraction des polymères de l'invention.

La composition polymérisable de l'invention renferme aussi
5 avantageusement au moins un composé de formule (E). Il s'agit d'un monomère (méth)acrylique tel que défini précédemment. Il peut notamment s'agir du butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl ou du 2-éthylhexyl(méth)acrylate ou encore de l'éthyltriglycol(méth)acrylate. Le 2-éthylhexylméthacrylate (EHMA) est le composé
10 de formule (E) préféré. La présence de ce type de composé s'est révélée avantageuse pour le démoulage du matériau polymérisé et pour la mise en oeuvre de traitements de finition de ce dernier.

Enfin, la composition polymérisable peut renfermer du diallylphtalate qui permet notamment d'ajuster l'indice et/ou d'autres propriétés optiques et mécaniques.

15 Comme précisé ci-dessus, l'intervention des composés de formule (C) et/ou (D) et/ou (E) et/ou du diallylphtalate n'est pas obligatoire. Elle se révèle toutefois généralement avantageuse.

Les monomères de types (a), (b) et (f) et de formules (C), (D) et (E) sont les constituants principaux - dans la mesure où ils interviennent ou sont
20 susceptibles d'intervenir en des quantités relativement conséquentes - des compositions polymérisables de l'invention à partir desquelles on génère des copolymères ou résines de l'invention. Lesdits copolymères sont obtenus à partir desdits monomères par une copolymérisation radicalaire per se classique. Ladite copolymérisation est généralement mise en oeuvre comme précisé précédemment
25 en présence d'une quantité efficace d'au moins un modificateur de polymérisation et d'au moins un initiateur de polymérisation radicalaire.

Le modificateur de polymérisation intervient généralement en une teneur maximale de 5% en poids, avantageusement à raison de 0,01 à 2 % en poids, rapporté au poids de monomères à copolymériser. On note ici qu'il est possible de
30 se dispenser de la présence d'un tel modificateur de polymérisation dans l'hypothèse où l'on prépare le matériau sous une épaisseur réduite ($e < 2,0$ mm). Dans cette hypothèse, on n'est pas confronté à des problèmes d'évacuation de chaleur... Pour la préparation d'une résine de l'invention présentant une épaisseur supérieure à 2,0 mm, la présence d'un modificateur de polymérisation dans les quantités indiquées

ci-dessus est généralement opportune. On déconseille vivement de dépasser la teneur maximale de 5% indiquée ci-dessus car alors la température de transition vitreuse du matériau préparé devient bien trop faible. On préconise vivement pour la préparation du matériau (lentille) d'une épaisseur comprise entre 1,5 et 20 mm, une teneur en modificateur de polymérisation d'environ 1,2%. On a noté que la colorabilité et la cinétique d'assombrissement du matériau de l'invention augmentent avec la quantité de modificateur de polymérisation intervenant. De la même façon, lorsque cette quantité augmente, la résistante mécanique augmente et les qualités optiques s'améliorent ...

10 Il convient bien évidemment que ledit modificateur de polymérisation ne détruise pas le(s) colorant(s) photochrome(s) éventuellement présent(s) pendant la polymérisation et/ou n'induit pas de son propre fait une décoloration du matériau. Ledit modificateur de polymérisation est avantageusement un agent de transfert de chaîne. Ledit agent de transfert de chaîne peut être un agent de transfert de chaîne non-halogéné tel qu'un alcane-thiol linéaire ou l'éther bis-mercapto-éthylique. 15 Comme exemple d'alcane-thiol linéaire on peut citer, sans que cela soit limitatif, le dodécane-thiol. Il n'est pas exclu d'utiliser d'autres types d'agents de transfert de chaîne tels des alcane-thiols substitués par au moins un radical aryle ou alkyle ou des thiophénols. Tous ces composés sont familiers à l'homme du métier et 20 commercialement disponibles.

L'initiateur de polymérisation radicalaire ou catalyseur intervenant doit, lui aussi être "inerte" vis-à-vis du(des) colorant(s) photochrome(s) éventuellement présent(s). Le catalyseur est généralement utilisé à raison de 0,01 à 1% en poids, de préférence de 0,05 à 0,5% en poids, par rapport au poids de monomères présents. 25 Ledit initiateur peut être choisi parmi les composés diazoïques. Ces composés sont familiers à l'homme du métier et commercialement disponibles. Des exemples de tels composés diazoïques sont l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile) (AMBN). En l'absence d'un tel catalyseur ou en présence d'une trop faible quantité de celui-ci, il devient nécessaire de mettre en oeuvre la 30 copolymérisation à une température plus élevée et ceci rend la réaction difficilement contrôlable ... En présence d'une trop forte quantité de catalyseur, un excès de radicaux libres peut être généré, cet excès de radicaux libres induisant une destruction du(des) colorant(s) photochromique(s) éventuellement présent(s) et une

fatigue accélérée du matériau final. Dans cette dernière hypothèse, la réaction mise en oeuvre peut aussi s'accélérer et devenir difficilement contrôlable.

Les polymères photochromiques de l'invention renferment par ailleurs dans leur matrice une quantité efficace d'au moins un colorant photochromique.

5 Ledit colorant est avantageusement choisi parmi les spiroxazines et les chromènes (ou une combinaison de ceux-ci) doués de propriétés photochromiques. De très nombreux colorants photochromiques de ce type sont décrits dans la littérature et disponibles dans le commerce.

Des colorants spiroxazines, utilisables dans le cadre de la présente invention ont notamment été décrits dans les brevets US-A-3 562 172, 4 634 767, 10 4 637 968, 4 720 547, 4 756 973, 4 785 097, 4 792 224, 4 816 584, 4 831 142, 4 909 963, 4 931 219, 4 936 995, 4 986 934, 5 114 621, 5 139 707, 5 233 038, 4 215 010, 4 342 668, 4 699 473, 4 851 530, 4 913 544, 5 171 636, 5 180 524, 5 166 345, dans les demandes EP-A- 0 508 219, 0 232 295 et 0 171 909 et dans la 15 demande FR-A-2 738 248 (de la Demanderesse).

On préconise tout particulièrement, dans le cadre de la présente invention, l'utilisation de la 1,3-dihydro-3,3-diméthyl-1-néopentyl-6'-(4"-N,N-diéthylamino)-spiro-[2H]-indole-2,3'-3H-naphto[2,1-b][1,4]oxazine, 20 référencée SPO1 dans les exemples ci-après et l'utilisation des spiroxazines décrites dans la demande FR-A-2 738 248.

Des colorants chromènes, utilisables dans le cadre de la présente invention sont notamment décrits dans les brevets US-A-3 567 605, 4 889 413, 4 931 221, 5 200 116, 5 066 818, 5 224 602, 5 238 981, 5 106 998, 4 980 089, 5 130 058, et la demande EP-A-0 562 915. Lesdits chromènes peuvent 25 notamment consister en des naphtopyrans.

On préconise, tout particulièrement, dans le cadre de la présente invention, l'utilisation du 2,2-bis-(4'-méthoxyphényl)-5,6-diméthyl-[2H]-naphto[1,2-b]pyranc, référencé CR1 dans les exemples ci-après.

Des colorants spiropyranes, aussi utilisables dans le cadre de la présente invention, sont notamment décrits dans les ouvrages suivants :

30 . PHOTOCHROMISM G. Brown, Editeur - Techniques of Chemistry - Wiley Interscience - Vol. III - 1971 - Chapitre III - Pages 45-294 - R.C. Bertelson.

. PHOTOCROMISM - Molecules & Systems - Edité par H. Dürr - H. Bouas-Laurent - Elsevier 1990 - Chapitre 8 : Spiropyranes - Pages 314-455 - R. Gugliemetti.

5 Les enseignements de tous ces documents sont incorporés ici à titre de référence.

On n'exclut pas, du cadre de l'invention, l'intervention d'autres colorants photochromiques, tels les fulgides.

Dans le cadre de l'invention, l'intervention des spiroxazines et/ou chromènes est largement préférée.

10 On a indiqué que les compositions de l'invention destinées à générer une résine photochromique renferment une quantité efficace d'au moins un colorant photochromique. Il est en effet fréquent, dans le cadre de la présente invention, de faire intervenir une combinaison de colorants photochromiques, dans le but d'obtenir à l'état assombri, une teinte précise. Dans le cadre de variantes de
15 réalisation particulièrement préférées de l'invention, la charge photochromique intervenante comprend une combinaison de chromènes. Une combinaison particulièrement préférée est celle des chromènes référencés CR2 et CR3 dans les exemples ci-après, et correspondant respectivement au 2-(p-diméthylaminophényl) - 2-(p-méthoxyphényl)- 5-méthyl -7,9-diméthoxy -
20 [2H]-naphto-[1,2-b]pyranc et au 3-(p-méthoxyphényl)-3-phényl-6-morpholino-[3H]-naphto-[2,1-b]pyranc. Cette combinaison permet d'obtenir une couleur grise intéressante.

A titre indicatif et nullement limitatif, on indique ici que lesdits colorants photochromiques interviennent généralement dans les compositions à polymériser
25 (et polymérisées) de l'invention à raison de 0,01 à 1 % en poids, avantageusement à raison de 0,05 à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de monomères.

Lcsdits colorants photochromiques peuvent tout à fait, eux aussi, renfermer dans leur formule chimique un groupe réactif polymérisable et/ou réticulable. Ils interviennent alors eux-aussi à titre de comonomères dans la
30 composition à polymériser, et sont liés chimiquement, greffés à la matrice de ladite composition polymérisée. D'une manière générale, les résines de l'invention, obtenues à partir d'une composition comprenant un mélange d'au moins deux types (a) et (b) de monomères difonctionnels différents tels que précisés ci-dessus, renferment leur(s) colorant(s) photochromique(s), libres ou liés à leur matrice.

Selon un autre de ses objets, l'invention concerne la résine obtenue par copolymérisation radicalaire per se classique de la composition de l'invention. Ladite résine peut être ou non dotée de propriétés photochromiques. Lorsqu'au moins un colorant photochromique intervient en son sein pour lui conférer de telles propriétés photochromiques, il a été ajouté en amont de la copolymérisation dans la composition polymérisable ou en aval de ladite copolymérisation (introduction per se classique par diffusion dans la résine).

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué des articles ophtalmiques photochromiques ou non photochromiques, constitués en totalité ou en partie d'une résine de l'invention. Des exemples non limitatifs de tels articles sont les lentilles correctrices ophtalmiques, les lentilles solaires, les vitrages pour véhicules ou pour bâtiments... Dans ces articles, le matériau, éventuellement photochromique, de l'invention peut constituer toute l'épaisseur de l'article (article massif) ou constituer seulement une pellicule ou couche stratifiée appliquée sur un support.

Exemples

On illustre l'invention par les exemples 1 à 18 et 11a, 12a et 15a ci-après.

Les exemples 1 à 9 sont relatifs à des compositions de l'invention qui incluent dans leur formulation un colorant photochrome de type chromène (CR1) ou spiroxazine (SPO1). Les exemples 10 à 18 décrivent des compositions de l'invention contenant une association de deux colorants photochromes de type chromène (CR2-CR3 : association particulièrement préférée). Cesdits exemples (tableaux 1 et 2) permettent, entre autre, de mettre en évidence les propriétés optiques et photochromiques intéressantes de lentilles ophtalmiques obtenues à partir des compositions de l'invention. Les exemples T1 à T7 (tableau 3) sont donnés à titre de comparaison. Ils sont relatifs à des compositions témoins qui n'incluent pas dans leur formulation une association d'au moins un monomère difonctionnel (méth)acrylique à chaîne courte et d'au moins un monomère difonctionnel alcénique à chaîne longue, association caractérisant les compositions de l'invention. Les exemples 11a, 12a et 15a (tableau 4) sont relatifs respectivement aux compositions de l'invention décrites dans lesdits exemples 11, 12 et 15, à la seule différence qu'elles ne contiennent pas de colorant photochrome dans leur

formulation. Il a été démontré par la Demanderesse que les compositions de l'invention qu'elles contiennent ou non des colorants photochromes, exhalent des propriétés mécaniques identiques. A titre de comparaison, la Demanderesse a utilisé comme témoin, pour les mesures comparatives des propriétés mécaniques, une lentille photochromique commercialisée sous la dénomination TRANSITION[®] PLUS, par TRANSITION OPTICAL, INC (exemple T8 - tableau 4). Les propriétés mécaniques de cette lentille confirment que, selon l'art antérieur, pour exprimer des propriétés photochromiques, on est souvent obligé de sacrifier les propriétés mécaniques de ladite lentille.

Toutes les proportions indiquées dans lesdits exemples 1 à 18, 11a, 12a, 15a et T1 à T7 le sont en parties en poids, pour les différents monomères intervenant dans la formulation (monomères de type (a), de type (b) et monomères autres), et en % pondéral exprimé par rapport au poids total de monomères intervenant dans la formulation, pour le modificateur de polymérisation, l'initiateur de polymérisation et le(s) colorant(s). Le témoin T8, connu sous la dénomination TRANSITION PLUS, est une résine de diallylcarbonate d'éthylèneglycol modifiée.

D'une manière générale, l'oligomère difonctionnel alcénique à chaîne longue (de type (b)), intervenant dans les compositions de l'invention, est obtenu comme décrit précédemment, par réaction d'au moins un dérivé alcénylisocyanate et d'un monomère difonctionnel à chaîne longue. Ledit oligomère est synthétisé selon le protocole expérimental tel que décrit ci-dessous et relatif à la préparation du RUDI 600 (voir plus loin):

- 500 g de polyéthylèneglycol 600 sont chauffés à 45°C dans un réacteur thermostaté sous balayage d'azote. 2,5 g de 4-méthoxyphénol et 3 g de dibutyldilaurate d'étain sont ajoutés dans le réacteur. 329 g de 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (m-TMI[®]) sont alors ajoutés dans le réacteur à un débit d'environ 300 g/heure. Lorsque l'addition du m-TMI[®] est terminée, on laisse le mélange sous agitation à 50°C pendant une heure. Le produit obtenu (RUDI 600) est alors ramené à la température ambiante. Il est ainsi prêt à être mélangé au(x) autre(s) monomère(s) et au(x) autre(s) substrat(s) intervenant dans la composition polymérisable par voie radicalaire.

Les autres oligomères difonctionnels alcéniques de type (b) sont préparés, d'une manière générale, selon le même protocole expérimental.

Dans le cas des oligomères de type (b) qui possèdent au moins une fonction urée dans leur formule et qui correspondent à des monomères de formule (B) symétriques ou disymétriques intrinsèquement, on procède généralement selon le protocole expérimental suivant, précisé pour la synthèse du RUDI JEF 600. On

5 constate dans ce cas que l'on mélange dans la même étape le monomère de type (a) de formule (A) avec les promoteurs de l'oligomère de type (b) :

- un réacteur en verre thermostaté équipé d'un thermomètre, d'un agitateur, d'une purge à azote et d'une ampoule de coulée est chargé avec 400 g de DIACRYL 121 (AKZO), 355 g (0,58 moles) de polyoxyéthylènediamine de masse

10 moléculaire moyenne 613 (JEFFAMINE® ED600 de HUNSTMAN CORPORATION) et 1,9 g de méthoxyphénol. Après dissolution totale du méthoxyphénol, 233 g (1,16 moles) de 3-isopropényl- α,α -diméthylbenzyl isocyanate (m-TMI® de CYTEC) sont additionnés goutte à goutte sur une période

15 de 30 minutes sous une agitation vigoureuse (la réaction est fortement exothermique). Le mélange réactionnel est maintenu durant l'addition du TMI à une température de 30°C. Après addition du TMI, la température est maintenue à 50°C pendant 30 minutes. On obtient alors un copolymère constitué de monomères de type (a) et de monomère(s) de type (b) (RUDI JEF 600 dans le cas présent) qui est incolore et est prêt à être dilué avec le(s) autre(s) monomère(s) pouvant

20 intervenir dans la composition polymérisable (monomères, notamment de formule (C), (D), (E), diallylphtalate). On notera que le monomère de type (b) de formule (B) peut également, si on le souhaite, être préparé directement en présence de tous les types de monomères pouvant intervenir dans la composition polymérisable (réaction "one-pot"). Cette synthèse peut également être réalisée dans un solvant

25 ou un mélange de solvant inerte vis-à-vis de la fonction isocyanate. Dans ce cas, celui-ci devra être éliminé, selon les méthodes traditionnelles (Dean-Stark, évaporateur,...), avant ou après dilution des autres monomères pouvant intervenir dans les formulations des diverses compositions polymérisables (monomères de formule (C), (D), (E), diallylphtalate).

30 On a préparé en fait des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur, que l'on a testé pour évaluer leur qualité optique et/ou leurs propriétés mécaniques, ainsi qu'éventuellement leurs propriétés photochromiques. On a obtenu lesdites éprouvettes en mettant en oeuvre la copolymérisation de la composition polymérisable, dans un moule adéquat, dans les conditions suivantes : ladite

composition polymérisable est chauffée lentement jusqu'au début de la dégradation thermique du catalyseur (initiateur de polymérisation radicalaire), dégradation qui génère les radicaux libres. Une fois la température de 60°C atteinte, elle est maintenue pendant 8 heures. La copolymérisation est poursuivie pendant 2 heures à 90°C. A l'issue de ce traitement thermique, les échantillons sont démoulés et recuits une heure à 120°C. On obtient alors des éprouvettes du matériau à tester.

On note que le traitement thermique précisé ci-dessus est celui mis en oeuvre par la Demanderesse pour obtenir des lentilles ophtalmiques à partir des compositions polymérisables de l'invention, traitées dans les moules à lentille.

Les matières premières utilisées dans les exemples sont les suivantes :

Monomères

Monomères de type (a)

DIACRYL 121 de AKZO Chimie (formule A) (diméthacrylate de Bisphénol A tétraéthoxylé)	D121
Butanedioldiméthacrylate (formule A')	BDDMA
Diéthylèneglycol diméthacrylate (formule A')	DEGDMA

Monomères de type (b)

[m-TMI [®] + polyéthylèneglycol (M = 600)] (formule B)	RUDI 600
[m-TMI [®] + polyéthylèneglycol (M = 900)] (formule B)	RUDI 900
[m-TMI [®] + polypropylèneglycol (M = 725)] (formule B)	RUDI PPG 725
[m-TMI [®] + polytétraméthylèneglycol (M = 1000)] (formule B)	RUDI PTMG 1000
[m-TMI [®] + poly(oxyéthylène)diamine* (M = 600)] (formule B)	RUDI JEF 600
[m-TMI [®] + poly(oxyéthylène)diamine* (M = 900)] (formule B)	RUDI JEF 900
[m-TMI [®] + poly(oxyéthylène)diamine* (M = 2000)] (formule B)	RUDI JEF 2000
[m-TMI [®] + polycaprolactone (M = 530)] (formule B')	RUDI PCL 530
- * poly(oxyéthylène)diamine 600, 900, 2000 : JEFFAMINE [®] ED600-ED900-ED2001 de HUNSTMAN CORPORATION.	

Monomères autres

3-isopropényl- α,α -diméthylbenzylisocyanate (CYTEC)	m-TMI [®]
Diéthylèneglycol	DEG
2-Ethylhexylméthacrylate	EHMA
Benzylméthacrylate	BzMA

Pentaérythritoltétracrylate	PETA
Hydroxyéthylméthacrylate	HEMA
Styrène	STY
Divinylbenzène	DVB

Catalyseur (initiateur de polymérisation radicalaire)

2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile)	AMBN
------------------------------------	------

Modificateur de polymérisation

n-Dodécane-1-thiol	DDT
--------------------	-----

Colorants photochromiques

Type chimique	Désignation
Spiroxazine	SPO1**
Chromène	CR1***
Chromène	CR2****
Chromène	CR3*****

- **SPO1 : 1,3-dihydro-3,3-diméthyl-1-néopentyl-6'-(4"-N,N-diéthylamino)-spiro-[2H]-indole-2,3'-3H-naphto-[2,1-b][1,4]oxazine, commercialisée par James Robinson Limited.

- ***CR1 : 2,2-bis (4'-méthoxyphényl) -5,6- diméthyl-[2H] - naphto-[1,2-b]pyrane, commercialisé par James Robinson Limited.

- ****CR2 : 2-(p-diméthylaminophényl)-2-(p-méthoxyphényl)-5-méthyl-7,9-diméthoxy-[2H]-naphto-[1,2-b]pyrane ; cette molécule tombe sous le coup de la revendication principale de la demande de brevet FR 96 09384. La Demanderesse a mis en évidence son intérêt.

10 - *****CR3 : 3-(p-méthoxyphényl)-3-phényl-6-morpholino-[3H]-naphto-[2,1-b]pyrane ; cette molécule tombe sous le coup de la revendication principale de la demande de brevet WO-A-94 22850. La Demanderesse a mis en évidence son intérêt.

15 On a préparé les éprouvettes de matériau selon l'invention (exemples 1 à 18 et 11a, 12a, 15a), ainsi que celles de matériau témoin ne renfermant pas un monomère difonctionnel vinylique à chaîne longue (exemples T1 à T7) en

polymérisant dans les conditions ci-dessus, des compositions polymérisables dont les formulations sont précisées dans les tableaux 1 à 4 ci-après.

Les propriétés photochromiques des matériaux obtenus ont été évaluées par le biais de la mesure de deux paramètres :

- 5 - la colorabilité = $DO_{\infty} - DO_0$; évolution de la densité optique d'un échantillon normalisé (de 2 mm d'épaisseur). Ledit échantillon, dont on a mesuré la densité optique DO_0 , (avant exposition), est exposé sous une lampe au xénon (40 000 lux). A l'issue de cette exposition, on mesure la nouvelle densité optique DO_{∞} à l'équilibre dudit échantillon, assombri. La mesure est effectuée à la
- 10 longueur d'absorption maximale du colorant ; à savoir 628 nm pour SPO1, 500 nm pour CR1, et 560 nm pour CR2-CR3 (dans le cas du mélange CR2-CR3 la mesure est effectuée à 560 nm, longueur d'onde correspondant au maximum de sensibilité de l'oeil). La colorabilité ou taux d'assombrissement est quantifiée par la valeur absolue de la différence desdites densités optiques DO_{∞} et DO_0 ; on a, en fait,
- 15 indiqué que les valeurs de DO_0 et DO_{∞} dans les différents tableaux;
 - le temps de demi-éclaircissement : $t_{1/2}$ (s) ; qui caractérise la cinétique de retour à l'état initial. A l'issue de l'exposition dans les conditions ci-dessus (DO_{∞}), on coupe ladite exposition et on chronomètre le temps nécessaire à un retour à $\frac{DO_{\infty} - DO_0}{2}$; il s'agit de $t_{1/2}$.
- 20 La qualité optique des matériaux est déterminée par l'apparition ou non de contraintes optiques et/ou d'inhomogénéités optiques (cordes, particules de gel...) lorsque ledit matériau est soumis à une lumière polarisée. La qualité optique est considérée comme bonne (B), lorsque peu ou pas de contraintes et/ou d'inhomogénéités optiques apparaissent, ou mauvaise (MV) dans les autres cas.
- 25 Les propriétés mécaniques et les propriétés optiques des matériaux obtenus ont été évaluées à l'aide d'un viscoélasticimètre (fréquence 1 Hz) par le biais de la mesure de différents paramètres :
 - l'indice de réfraction n_d ;
- 30 - la dispersion vd ;
- la dureté (Shore D);

- la température de transition vitreuse, déterminée par mesure du maximum de tangente δ : T_g (max, $\tan \delta$) ($^{\circ}\text{C}$). Ladite température est déterminée par analyse mécanique dynamique (DMA); ces différents paramètres et leur méthode de mesure sont familiers à l'homme du métier.

- 5 - le module d'élasticité E' (GPa) mesuré à 25°C et à 100°C (au plateau caoutchoutique).

L'homme du métier sait que, pour un polymère thermoréticulé tel que souhaité, pour applications ophtalmiques, il faut une $T_g > 100^{\circ}\text{C}$, un E' élevé à 25°C et un E' à 100°C pas trop bas ; ledit E' à 100°C traduisant l'aptitude au ramollissement de la lentille lors du polissage ou de la découpe et lors des traitements de surface (antirayure ou antireflet).

10

Tableau 1

[illegible]

Tableau 2

$$\text{mola : Ex. } 17 : (2)/(1) = 40/60; \text{ Ex. } 18 : (2)/(1) = 30/70$$
[illegible]

Tableau 3

Formulation	Ex. T1	Ex. T2	Ex. T3	Ex. T4	Ex. T5	Ex. T6	Ex. T7
D121	100	100	80	80	-	-	80
STY	-	-	20	20	-	-	20
TMI®/HEMA	-	-	-	-	100	-	-
TMI®/DEG	-	-	-	-	-	60	-
PETA	-	-	-	-	-	40	-
AMBN	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
DDT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SPO1	-	0,05	-	0,05	-	-	-
CR1	0,05	-	0,05	-	0,05	0,05	-
CR2-CR3	-	-	-	-	-	-	0,0750,009
<u>Propriétés photochromiques</u>							
DO ₀	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
DO _∞	0,95	1,56	1,00	1,33	0,95	1,40	0,80
t _{1/2} éclaircissement	150 s	51 s	400 s	1000 s	250 s	130 s	1 500 s
<u>Qualité optique</u>	MV	MV	B	B	B	B	B

Tableau 4

	Ex. 11a	Ex. 12a	Ex. 15a	Ex. T8
nd	1,553	1,522	1,556	1,500
vd	38,4	49,1	38,2	57,0
Tg (max, tg δ) (°C)	0,20 104	0,18 124	0,20 108	0,24 94
E'25°C (GPa)	1,96	1,95	2,30	1,96
E'100°C (GPa)	0,31	0,50	0,43	0,20
dureté (ShoreD)	85	85	87	82

5 A propos des résultats donnés dans lesdits tableaux, on peut formuler les remarques ci-après.

Qualité optique (Tableaux 1, 2 et 3)

Les résultats montrent l'effet bénéfique, de l'association du D121 (monomère de formule (A)) à au moins un second monomère de type (b) difonctionnel vinylique à chaîne longue, sur la qualité optique du matériau. En effet, toutes les formulations de l'invention correspondant auxdits exemples 1 à 8, 10-11 et 14 à 18 présentent peu ou pas de contraintes optiques, contrairement auxdits exemples T1 et T2 utilisant uniquement du D121 et pour lesquels les qualités optiques du matériau sont mauvaises. Dans le cas où l'on utilise un mélange de monomères de formule (A') (exemples 9, 12 et 13) associé à un monomère de type (b) difonctionnel vinylique à chaîne longue, on constate que la lentille obtenue à partir de ladite composition ne perd pas de ses qualités optiques. On constate également que les qualités optiques sont correctes pour des formulations contenant soit du D121 et du styrène (exemples T3, T4 et T7), soit un monomère difonctionnel à chaîne courte présentant un motif vinylméthacrylate (exemple T5), soit une association d'un monomère difonctionnel vinylique à chaîne courte (TMI®/DEG) avec un monomères polyfonctionnel méthacrylate à chaîne courte (PETA) (exemple T6). Toutefois, ces compositions ne présentent pas de bonnes propriétés photochromiques, comme nous le voyons ci-après.

Propriétés photochromiques

Tableau 1

Les résultats montrent clairement les très bonnes propriétés photochromiques des matériaux de l'invention. Ainsi, dans tous lesdits exemples 1 à 9, caractéristiques de matrices polymères souples nanobiphasées, nous observons que la cinétique de retour de l'état foncé à l'état clair est très rapide puisque : $35 \text{ s} < t_{1/2} \text{ éclaircissement} < 70 \text{ s}$ pour les échantillons de matériau renfermant un colorant photochrome de type chromène (CR1).

Le fait de remplacer ledit chromène par un colorant de la famille des spiroxazines (SPO1) exalte légèrement la valeur du temps de demi-éclaircissement (exemple 6 : $t_{1/2} \text{ éclaircissement} = 23 \text{ s}$).

Tableau 2

Les exemples 10 à 18 montrent que l'association judicieuse de deux colorants photochromes de type chromène (CR2-CR3), au sein de la matrice souple nanobiphasée, crée un effet de synergie sur la colorabilité et la cinétique de retour de l'état foncé à l'état clair. En effet, pour ces différentes formulations, nous observons un temps de demi-éclaircissement tel que : $25 \text{ s} < t_{1/2} < 50 \text{ s}$ et une densité optique à l'équilibre dont les valeurs (DO_{∞}) sont comprises entre 0,95 et 1,12. On re-insiste ici sur l'intérêt de cette association CR2 - CR3 dans la mesure où la couleur qu'elle génère (grise) est acceptable par le consommateur.

Tableau 3

Les résultats des échantillons témoins mettent clairement en évidence l'intérêt des compositions polymérisables de l'invention pour des matériaux devant présenter des propriétés photochromiques. Ainsi, nous constatons aisément les valeurs médiocres du temps de demi-éclaircissement ($130 \text{ s} < t_{1/2} < 1500 \text{ s}$) obtenues pour lesdits exemples T3 à T6 relatifs à des formulations présentant des qualités optiques acceptables.

30

Propriétés mécaniques

Tableau 4

Lesdits exemples relatifs à des compositions non photochromiques de l'invention montrent que les matériaux obtenus présentent des caractéristiques de

viscoélasticité et des propriétés mécaniques égales, voire supérieures à celles exhibées par l'exemple témoin T8. Ainsi les valeurs du module d'élasticité au plateau caoutchoutique $E'_{100^{\circ}\text{C}}$ (GPa) sont meilleures dans le cas desdits exemples 11a, 12a et 15a, tout en n'étant pas trop élevées, évitant ainsi le risque de casse au "drop-ball test". La Demanderesse a vérifié que l'intervention de colorant(s) photochrome(s) dans ses résines, ne modifie en rien leurs propriétés mécaniques. Les résines selon les exemples 1 à 18 présentent des propriétés mécaniques identiques à celles de lentilles non photochromiques. Ceci n'est pas le cas de la lentille témoin photochromique (exemple T8) dont les valeurs de la température du maximum de tangente et le E' à 100°C sont trop faibles, pour présenter des propriétés mécaniques acceptables, dans un contexte non photochromique.

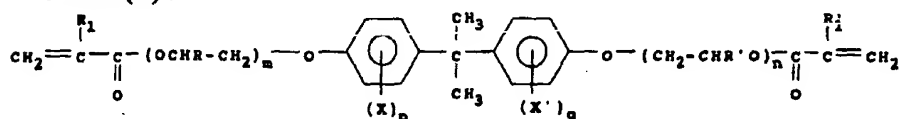
Les matériaux obtenus (résines) à partir des compositions polymérisables de l'invention, présentent ainsi des qualités optiques supérieures et des propriétés mécaniques au moins égales, et généralement supérieures, à celles des matériaux de l'art antérieur, et de plus sont particulièrement aptes à être utilisés à titre de matériaux photochromiques.

- Revendications -

1. Composition polymérisable par voie radicalaire comprenant un mélange d'au moins un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (a) et un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (b):

* le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (a) répondant à l'une ou l'autre des formules (A) et (A') ci-après :

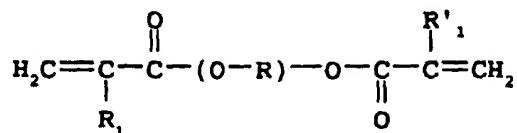
+ formule (A) :



- 10 dans laquelle :

- R_1 , R'_1 , R et R' , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- m et n sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ; et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;
- X et X' , identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;
- p et q sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ;

+ formule (A') :

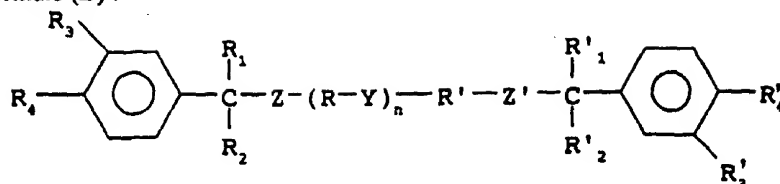


- 20 dans laquelle :

- R_1 et R'_1 , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone, un radical éther de formule $(\text{R}'-\text{O}-\text{R}'')$ dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, sont indépendamment un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;

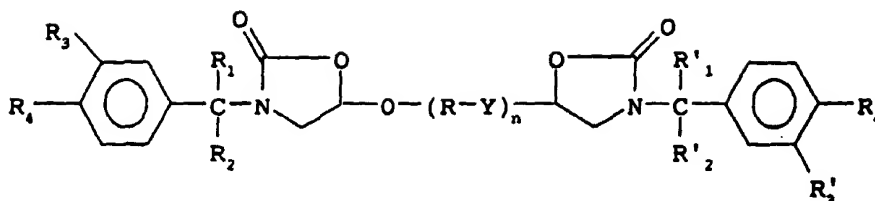
- 25 * le(s) monomère(s) difonctionnel(s) de type (b) - oligomère difonctionnel alcénique à chaîne longue - répondant à l'une ou l'autre des formules (B), (B') et (B'') ci-après:
- 30

+ formule (B) :



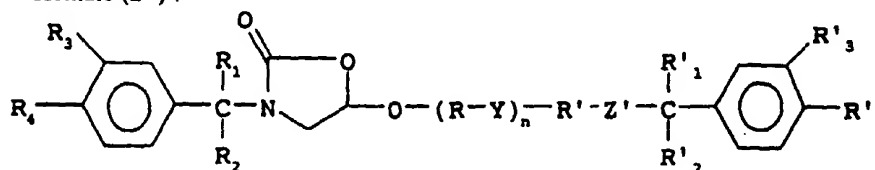
dans laquelle :

- R_1 , R'_1 , R_2 et R'_2 , identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et correspondent de façon particulièrement avantageuse à un groupe méthyle ;
 - R_3 et R_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
 - R'_3 et R'_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
 - Z représente une fonction carbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$), une fonction thiocarbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-$) ou une fonction urée ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) ;
 - Z' , indépendamment de Z et de façon avantageuse respectivement par rapport à Z , représente une fonction carbamate ($-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$), une fonction thiocarbamate ($-\text{S}-\text{CO}-\text{NH}-$) ou une fonction urée ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) ;
 - R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
 - R , identique ou différent quand $n \geq 2$, est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
 - Y , identique ou différent quand $n \geq 2$, est l'oxygène ou le soufre ;
 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z' , soit au moins égal à 18 et d'une façon avantageuse soit compris entre 18 et 112 inclus ;
- + formule (B') :



dans laquelle :

- $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R$ et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);
- 5 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif $(R-Y)_n$, soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus;
- + formule (B'') :



10 dans laquelle :

- $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R, R'$ et Y sont tels que définis ci-dessus en référence à la formule (B);
- Z' est une fonction carbamate ($-O-CO-NH-$) ou Z' est une fonction thiocarbamate ($-S-CO-NH-$); avantageusement Z' est une fonction carbamate ;
- 15 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue de motif $(R-Y)_n-R'$, soit au moins égal à 22 et d'une façon avantageuse soit compris entre 22 et 104 inclus.

20 2. Composition polymérisable selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères difonctionnels de type (a) répondant à la formule (A) dans laquelle :

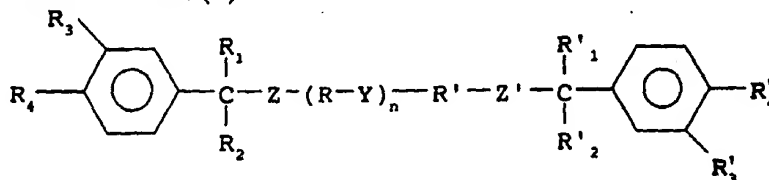
- R_1 et R'_1 , identiques, sont un groupe méthyle ;
- R et R' , identiques, sont l'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- m et n sont indépendamment 1 ou 2 ;
- p et q sont identiques et égaux à 0 ;
- 25 et avantageusement R et R' représentent l'hydrogène et $m = n = 2$.

3. Composition polymérisable selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs oligomères difonctionnels

alcéniques de formule (B) et/ou de formule (B') et/ou de formule (B''), formules dans lesquelles la chaîne longue polyoxyalkylène et/ou polymercaptoalkylène, représentée par le motif $(R-Y)_n-R'$ dans le cas d'oligomère(s) de formule (B) ou de formule (B''), ou par le motif $(R-Y)_n$ dans le cas d'oligomère(s) de formule (B'),
 5 présente une masse moléculaire comprise entre 500 g.mol^{-1} et $2\,000 \text{ g.mol}^{-1}$; et avantageusement la masse moléculaire de ladite chaîne longue est au moins de 600 g.mol^{-1} et inférieure à 900 g.mol^{-1} .

4. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs oligomères difonctionnels
 10 alcéniques symétriques à chaîne longue, de formule (B) et/ou de formule (B') et/ou de formule (B''), dans lesquelles R_1, R'_1, R_2, R'_2 sont identiques et représentent un groupe méthyle, R_3 et R'_3 , identiques, représentent un radical isopropényle et R_4 et R'_4 , identiques, sont l'hydrogène.

5. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1
 15 à 4, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères de type (b) répondant à la formule (B)



dans laquelle :

- $R, R', R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4$ et Y sont tels que définis précédemment ; Y représentant avantageusement l'oxygène ; et :
- (α) - Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective $(-NH-CO-O-)$ et $(-O-CO-NH-)$;
- n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z' , soit
 25 compris entre 18 et 112 ; et avantageusement, dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène, soit compris entre 24 et 112 et d'une façon particulièrement avantageuse entre 26 et 50 ;
- ou (β) - Z et Z' sont des fonctions thiocarbamates de formule respective $(-NH-CO-S-)$ et $(-S-CO-NH-)$
- 30 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z' , soit

compris entre 18 et 108 ; et avantageusement, dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène, soit compris entre 24 et 108 et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 46 ;

ou (γ) - Z et Z' sont des fonctions urées (-NH-CO-NH-)

- 5 - n est un entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit compris entre 18 et 112; et avantageusement, dans le cas d'une chaîne polyoxyalkylène, soit compris entre 24 et 112, et d'une façon particulièrement avantageuse entre 28 et 50 .

- 10 6. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères de type (b) - oligomère difonctionnel vinylique - de formule (B) dans laquelle :

- Z et Z' sont des fonctions urées (-NH-CO-NH-);

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ sont tels que définis à la revendication 4 ;

- 15 - R' représente un groupe éthylène ou propylène;

- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z', égal à 28 ou 40 quand (R-Y)_n est une chaîne polyoxyéthylène; ou n

est un entier égal à 10 ou 14 définissant un nombre total d'atomes de carbone, entre Z et Z', égal à 33 ou 45 quand (R-Y)_n est une chaîne polyoxypropylène; ou n

- 20 est un entier compris entre les valeurs limites inférieures (n est compris entre 10 et 13 inclus) et supérieures (n est compris entre 14 et 19 inclus), quand (R-Y)_n est une chaîne mixte polyoxyéthylène / polyoxypropylène.

7. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs monomères de type (b) -

- 25 oligomère difonctionnel vinylique - de formule (B) dans laquelle :

- Z et Z' sont des fonctions carbamates de formule respective (-NH-CO-O-) et (-O-CO-NH-).

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ sont tels que définis à la revendication 4 ;

- R' représente un groupe éthylène ;

- 30 - (R-Y)_n représente une chaîne longue polyoxyéthylène ;

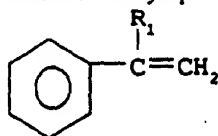
- n est un entier égal à 13 ou 19 définissant un nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', égal à 28 ou 40 .

8. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la quantité de monomère(s) de type (a) est comprise entre 40 et 99 parties en poids, pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b).

5 9. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle renferme pour 100 parties en poids du mélange de monomères de type (a) et (b), de 1 à 60 parties en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères alcéniques, avantageusement vinyliques et allyliques, les monomères (méth)acryliques, et leurs mélanges.

10 10. Composition polymérisable selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle renferme:

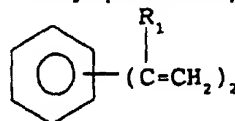
(c) au moins un monomère monovinylique aromatique de formule (C) :



dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ; ledit monomère monovinylique consistant
15 avantageusement en le styrène ;

et/ou

(d) au moins un monomère divinylique aromatique de formule (D) :



dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ; ledit monomère divinylique consistant
20 avantageusement en le divinylbenzène;

et/ou

(e) au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :



dans laquelle $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié
25 comportant de 4 à 16 atomes de carbone, un radical méthylphényl ou méthylphénoxy éventuellement substitué ou un groupe polyoxyéthoxylé de formule $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{R}''$ dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 10 et $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ; ledit monomère (méth)acrylique consistant
30 avantageusement en le 2-éthylhexylméthacrylate ;

et/ou

(f) du diallylphthalate.

11. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre une quantité efficace d'au moins
- 5 un colorant photochromique conférant à ladite composition des propriétés photochromiques ; le(s)dit(s) colorant(s) étant avantageusement choisi(s) dans le groupe des spiroxazines, des chromènes et de leurs mélanges, et consistant plus avantageusement en au moins une spiroxazine, en au moins un chromène ou en un mélange de chromène(s).
- 10 12. Résine susceptible d'être obtenue par copolymérisation radicalaire d'une composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
13. Article ophtalmique constitué, en totalité ou en partie, d'une résine selon la revendication 12.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

**N° d'enregistrement
national**

FA 543302
FR 9705458

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, A	EP 0 385 456 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) ---	
D, A	EP 0 345 748 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) ---	
D, A	EP 0 572 077 A (ENICHEM S.P.A.) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F G02B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 janvier 1998		Cauwenberg, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document interne</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>		